

JUL 20 1926

Akademie der Wissenschaften in Wien  
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

# Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie  
der Wissenschaften

46. Band, 9. Heft

(Mit 46 Textfiguren)

(Ausgegeben am 23. März 1926)

Wien 1925

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig  
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

# Inhalt

	Seite
<b>Weissenberger G., Henke R. und Sperling E.,</b> Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XVII. Das Verhalten des Dekahydronaphthalins. (Mit 5 Textfiguren) . . . . .	483
<b>Pollak J. und Gebauer-Fülneegg E.,</b> Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole. II. Mitteilung. Über Derivate des Resorcins. Von E. Blumenstock . . . . .	499
<b>Kremann R., Krieghammer H. und Gruber-Rehenburg P.,</b> Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. XI. Mitteilung. Die Elektrolyse von Na-Hg-Legierungen verschiedener Zusammensetzung. (Mit 17 Textfiguren) . . . . .	515
<b>Kremann R., Krieghammer H. und Tröster A.,</b> Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. XII. Mitteilung. Die Elektrolyse von Wismut-Zinn-Legierungen. (Mit 6 Textfiguren) . . . . .	531
<b>Kremann R. und Baukovac O.,</b> Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. XIII. Mitteilung. Die Elektrolyse von Zinn-Cadmium-Legierungen. (Mit 9 Textfiguren) . . . . .	541
<b>Kremann R. und Dellacher J.,</b> Die elektrolytische Leitung in Metallegierungen. XIV. Mitteilung. Versuche zur Elektrolyse von Legierungen des Aluminiums mit Magnesium, Antimon, Zink und Silber. (Mit 7 Textfiguren) . . . . .	547
<b>Kremann R. und Baukovac O.,</b> Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. XV. Mitteilung. Elektrolysenversuche mit Metallsulfiden. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	555
<b>Skrabal A. und Zahorka A.,</b> Über die Hydrolyse des Acetessigesters durch Säuren . . . . .	559
<b>Kohn M. und Sußmann S.,</b> Über einige Tri- und Tetrahalogenphenole. (XVIII. Mitteilung über Bromphenole.) (Mit 1 Textfigur) . . . . .	575

## Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Friedrich A. und Brüda B.,** Zur Kenntnis des Lignins. II. Mitteilung. Über die Darstellung von Primärlignin.
- Kremann R. und Bayer K.,** Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. XVI. Mitteilung. Die Elektrolyse von Legierungen des Silbers mit Sn, Sb, Bi und Pb. (Mit 17 Textfiguren.)
- Weissenberger G., Baumgarten St. und Henke R.,** Über die Adsorption an Kohle aus zähflüssigen Medien. II. Mitteilung.
- Braunhauser J.,** Zur Chemie heterotropher Phanerogamen. VI. Mitteilung.



# Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

## XVII. Das Verhalten des Dekahydronaphthalins

Von

Georg Weißenberger, Richard Henke und Eugen Sperling

(Mit 5 Textfiguren)

Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1925)

Naphthalin vermag gegenüber einer Anzahl organischer Verbindungen ein Restfeld geltend zu machen. Diese Eigenschaft kommt auch dem Tetrahydronaphthalin zu, welche Verbindung einseitig hydriert ist. Es läßt sich zeigen, daß das Tetrahydronaphthalin ein Restfeld besitzt, das unter geeigneten Umständen zur Wirkung kommen kann. Der Sitz dieses Restfeldes ist vermutlich in dem unhydrierten Anteil des Naphthalinkerns zu suchen, wo noch Doppelbindungen erhalten sind, während der hydrierte Teil aliphatischen Charakter angenommen hat und daher einer Verbindungsbildung kaum mehr zugänglich ist. Um diese Anschauung zu prüfen, wurden Systeme mit Dekahydronaphthalin der Untersuchung unterworfen. Da in dieser Verbindung der gesamte Naphthalinkern hydriert erscheint und alle Doppelbindungen verschwunden sind, ist das Auftreten eines Restfeldes nicht mehr zu erwarten.

Die Bestimmungsmethoden wurden unverändert beibehalten, die Arbeitstemperatur war 20°. Das Dekahydronaphthalin wurde von der Riedel-A.-G. in Rodleben bei Roßlau (Anhalt) beigestellt.

Wir ermittelten zunächst den Dampfdruck des reinen Dekahydronaphthalins bei 20° und fanden ihn zu 0.6 mm Hg. Da in einem binären System der Partialdruck jeder der beiden Komponenten herabgedrückt ist, mußte der Dampfdruck des Dekahydronaphthalins in allen zu untersuchenden Systemen kleiner sein als obige Zahl und war daher gegenüber dem Dampfdruck der zweiten Komponente zu vernachlässigen.

Die Werte für den Dampfdruck der flüchtigen Komponente wurden der Literatur entnommen. Die Dampfdrucke von Isopropylalkohol und Essigsäureisopropylester sind in der Literatur nicht angegeben und mußten daher neu bestimmt werden. Wir erhielten im Bremer-Frowein'schen Differentialtensimeter bei 20° für Isopropylalkohol 41.2 mm Hg und für Essigsäureisopropylester 62.4 mm Hg.

Zur Berechnung der Dampfdruckkurven nach van Laar ist die Kenntnis der van der Waals'schen Konstanten notwendig, die für Dekahydronaphthalin neu bestimmt werden mußten. Zu diesem

Zweck wurden mit Hilfe eines doppelwandigen Pyknometers, dessen Mantelgefäß evakuiert war, die Dichten von Dekahydronaphthalin bei 20 und bei 30°, bezogen auf Wasser bei 4°, ermittelt. Wir erhielten für 20° 0·8865 und für 30° 0·8772. Daraus ergibt sich  $a = 19·96$  Literatmosphären und  $b = 0·1265$  l.

Für die Ermittlung der Mischungswärmen mußte die spezifische Wärme des Dekahydronaphthalins festgelegt werden. Wir benützten hierzu das Kalorimeter für Mischungswärmen und erhielten für die spezifische Wärme zwischen 20 und 50° den Wert 0·3879.

Die folgenden Tabellen enthalten nun die Ergebnisse der Messungen, wobei die einzelnen Zeichen die bereits früher angegebene Bedeutung haben.

Tabelle 1.

*n*-Hexan—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$
0·25	32·1	30·1	31·3	— 0·8	+ 1·2
0·40	50·3	48·2	49·4	— 0·9	+ 1·2
0·50	62·2	60·2	60·9	— 1·3	+ 0·7
0·60	73·8	72·3	72·3	— 0·5	+ 1·0
0·75	90·6	90·3	90·3	— 0·3	$\pm 0·0$
1·00	120·5	120·5	—	—	—

Tabelle 2.

## Benzol—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$
0·25	23·3	18·7	26·3	+ 3·0	+ 7·6	— 1·58	— 119·2
0·40	35·2	29·9	37·4	+ 2·2	+ 7·5	— 2·19	— 160·4
0·50	42·4	37·3	43·9	+ 1·5	+ 6·6	— 2·41	— 167·4
0·60	49·1	44·8	50·0	+ 0·9	+ 5·2	— 2·45	— 152·3
0·75	58·5	55·9	58·8	+ 0·3	+ 2·9	— 2·11	— 99·2
1·00	74·66	74·66	—	—	—	—	—

Tabelle 3.

## Toluol—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$	$1-x$
0·25	6·3	5·6	8·2	+ 0·1	+ 2·6	— 0·78	— 10·8	0·25
0·40	9·3	9·0	11·5	+ 2·2	+ 2·5	— 1·06	— 17·7	0·40
0·50	11·9	11·2	13·6	+ 1·7	+ 2·4	— 1·15	— 19·8	0·50
0·60	14·0	13·5	15·2	+ 1·2	+ 1·7	— 1·14	— 18·2	0·60
0·75	17·2	16·8	18·3	+ 1·1	+ 1·5	— 0·95	— 9·7	0·75
1·00	22·5	22·5	—	—	—	—	—	1·00



Tabelle 4.

## Chloroform—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\triangle_L$	$\triangle_R$	$n'$	$n$
0.25	51.9	40.1	40.0	-11.9	-0.1	-1.82	-14.1
0.40	78.2	64.1	63.2	-15.0	-0.9	-2.54	-22.3
0.50	93.7	80.2	80.3	-13.4	(+0.1)	-2.82	-24.1
0.60	107.8	96.2	96.2	-11.6	$\pm 0.0$	-2.89	-21.4
0.75	127.2	120.4	120.4	-6.8	$\pm 0.0$	-2.53	-12.4
1.00	160.47	160.47	—	—	—	—	—

Tabelle 5.

## Tetrachlorkohlenstoff—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\triangle_L$	$\triangle_R$
0.25	25.1	22.7	23.7	-1.4	+1.0
0.40	39.1	36.4	36.2	-2.9	(-0.2)
0.50	48.1	45.5	45.7	-2.4	+0.2
0.60	56.8	54.6	54.7	-2.1	+0.1
0.75	69.5	68.2	68.0	-1.5	(-0.2)
1.00	90.99	90.99	—	—	—

Tabelle 6.

## Trichloräthylen—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_R$	$p$	$\triangle_R$
0.25	14.0	16.2	+2.2
0.40	22.4	24.1	+1.7
0.50	28.0	29.2	+1.2
0.60	33.6	33.9	+0.3
0.75	42.0	41.9	(-0.1)
1.00	56.0	—	—

Tabelle 7.

## Schwefelkohlenstoff—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\triangle_L$	$\triangle_R$	$n'$	$n$
0.25	135.5	74.8	88.7	-46.8	+13.9	-4.01	-141.6
0.40	193.5	119.2	136.3	-57.2	+17.1	-5.83	-221.1
0.50	222.4	149.0	166.5	-55.9	+17.5	-6.62	-233.3
0.60	243.8	178.8	192.6	-51.2	+13.8	-6.69	-208.4
0.75	264.3	224.3	230.9	-33.4	+6.6	-6.42	-143.8
1.00	298.0	298.0	—	—	—	—	—

Tabelle 8.

## Methylalkohol—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$
0.25	(100.3)	20.0	—	—	—
0.40	(113.6)	38.4	—	—	—
0.50	(119.6)	48.0	—	—	—
0.60	(116.4)	57.6	—	—	—
0.75	(113.7)	72.0	—	—	—
0.95	95.8	91.2	92.5	-3.3	+1.3
1.00	96.0	96.0	—	—	—

Tabelle 9.

## Äthylalkohol—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$
0.25	22.2	11.0	37.8	+15.6	+26.8	-4.73	-99.5
0.40	31.1	17.6	38.7	+7.6	+21.1	-6.82	-153.4
0.50	35.2	22.0	38.9	+3.7	+16.9	-7.76	-179.7
0.60	38.6	26.4	39.2	+0.6	+13.8	-8.21	-160.0
0.75	40.3	33.0	40.5	+0.2	+7.5	-7.57	-104.0
1.00	44.0	44.0	—	—	—	—	—

Tabelle 10.

## Isopropylalkohol—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_R$	$p$	$\Delta_R$
0.25	10.2	32.4	+22.4
0.40	16.4	35.8	+19.4
0.50	20.6	36.4	+15.8
0.60	24.8	36.6	+11.8
0.75	31.0	37.8	+7.8
1.00	41.2	—	—

Tabelle 11.

## Isobutylalkohol—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_R$	$p$	$\Delta_R$
0.25	2.2	6.7	+4.5
0.40	3.4	7.9	+3.6
0.50	4.3	7.2	+2.9
0.60	5.2	7.0	+1.8
0.75	6.5	7.1	+0.6
1.00	8.6	—	—

Tabelle 12.

## Äthyläther—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$
0.25	117.4	110.6	137.2	+19.8	+22.6	-0.43	-32.4
0.40	184.9	176.9	200.8	+15.9	+23.8	-0.59	-43.5
0.50	228.7	221.2	242.3	+13.6	+21.1	-0.64	-47.8
0.60	271.9	265.4	283.1	+11.2	+17.7	-0.65	-39.8
0.75	335.4	331.8	343.7	+8.3	+11.9	-0.55	-20.2
1.00	442.4	442.4	—	—	—	—	—



Tabelle 13.

## Aceton—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$P$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$
0.25	59.7	44.9	127.5	+ 68.7	+ 82.6	- 1.97	- 202.3
0.40	89.9	71.9	135.7	+ 45.8	+ 63.8	- 2.79	- 322.4
0.50	107.5	89.8	140.6	+ 33.1	+ 59.8	- 3.13	- 351.5
0.60	123.4	107.8	146.0	+ 22.6	+ 38.2	- 4.09	- 298.9
0.75	144.4	134.7	154.8	+ 10.4	+ 20.1	- 2.90	- 176.9
1.00	179.63	179.63	—	—	—	—	—

Tabelle 14.

## Essigsäuremethylester—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$P$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$
0.25	56.9	42.5	—	—	—	- 1.19	—
0.40	85.3	67.9	—	—	—	- 2.91	—
0.50	104.2	84.9	—	—	—	- 3.24	—
0.60	116.5	101.8	142.9	+ 26.4	+ 41.1	- 3.34	- 235.4
0.75	136.1	127.3	152.2	+ 16.1	+ 24.9	- 2.94	- 215.2
1.00	169.8	169.8	—	—	—	—	—

Tabelle 15.

## Essigsäureäthylester—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$P$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$
0.25	20.3	18.2	40.4	+ 20.1	+ 22.2	- 0.79	- 182.6
0.40	31.6	29.1	48.9	+ 17.1	+ 19.8	- 1.09	- 263.2
0.50	38.7	36.4	52.7	+ 14.0	+ 16.3	- 1.19	- 287.6
0.60	45.6	43.7	56.3	+ 10.7	+ 12.6	- 1.21	- 250.9
0.75	55.7	54.6	60.8	+ 5.1	+ 6.2	- 1.02	- 151.3
1.00	72.8	72.8	—	—	—	—	—

Tabelle 16.

## Essigsäureisopropylester—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_R$	$v$	$\Delta_R$
0.25	15.6	33.6	+ 18.0
0.40	25.0	40.6	+ 15.6
0.50	31.2	44.2	+ 13.0
0.60	37.4	48.0	+ 10.6
0.75	46.8	52.8	+ 6.0
1.00	62.4	—	—

Tabelle 17.

## Essigsäureisobutylester—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	$p'_R$	$P$	$\Delta_R$
0.25	3.5	7.4	+ 3.9
0.40	5.6	8.9	+ 2.3
0.50	7.1	9.8	+ 2.7
0.60	8.5	10.5	+ 2.0
0.75	10.6	11.5	+ 0.9
1.00	14.1	—	—

Aus den Tabellen geht hervor, daß das Dekahydronaphthalin tatsächlich kein oder höchstens nur mehr ein ganz schwaches Restfeld besitzt. Tabelle 1 gibt das Verhalten des Dekahydronaphthalins gegenüber einem aliphatischen Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe mit gerader Kette wieder. Die Raoult-van't Hoff'sche und van Laar'sche Kurve für dieses System liegen eng beieinander, da das *n*-Hexan keine Assoziation aufweist. Der Dampfdruck des *n*-Hexans über Dekahydronaphthalin ist nun, verglichen mit der Raoult-van't Hoff'schen Linie, schwach positiv, jedoch gegenüber der van Laar'schen Kurve schwach negativ. Dieser Verlauf ist offenbar so zu deuten, daß das Verhalten der beiden Komponenten gegeneinander normal ist.

Tabelle 2 und 3 zeigen Systeme mit aromatischen Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe. Beide Systeme sind positiv, sowohl gegen die Raoult-van't Hoff'sche als auch gegen die van Laar'sche Kurve, das Dekahydronaphthalin betätigt daher gegenüber den aromatischen Kohlenwasserstoffen kein Restfeld. Entsprechend dem Verlauf der Dampfdruckkurven ergibt sich die Mischungswärme negativ. Die nach van Laar unter der Annahme monomerer Konstitution berechneten Werte sind zwar negativ, aber klein, während die Messung eine nicht unbeträchtliche Wärmeabsorption anzeigt. Diese Erscheinung ist auf die Dissoziation vorher assoziiert gewesener Molekülkomplexe zurückzuführen. An den Kurven der Mischungswärme fällt die vollkommene Symmetrie auf. Sie besitzen ein Maximum bei  $1-x=0.5$ , beim Molverhältnis 1:1 wird also die größte Anzahl von Komplexen zerlegt.

Das System Chloroform—Dekahydronaphthalin ist sowohl gegen die Raoult-van't Hoff'sche als auch gegen die van Laar'sche Kurve negativ. Die Mischungswärme ist zwar auch negativ, aber nur wenig mehr als die Rechnung nach van Laar ergibt. Das Verhalten kann so gedeutet werden, daß das Dekahydronaphthalin dem Chloroform gegenüber noch ein ganz schwaches Restfeld betätigt, welches in der Wärmetönung deshalb nicht zum Ausdruck kommt, weil die Dissoziation der assoziierten Moleküle zu viel Wärme absorbiert. Wie wir früher gezeigt haben, spricht Tetrahydronaphthalin noch recht kräftig gegen Chloroform an, die Wirkungen des Restfeldes nehmen also vom Tetrahydronaphthalin zum Dekahydronaphthalin ab.

Das nächsthöhere Chlorierungsprodukt des Methans, der Tetrachlorkohlenstoff, gibt mit Dekahydronaphthalin eine Dampfdruckkurve, die gegen Raoult-van't Hoff positiv, gegen van Laar negativ ist. Alle drei Kurven liegen sehr nahe beieinander. Hier ist keine Betätigung eines Restfeldes anzunehmen.

Ersetzt man die Chloratome durch Schwefel, so gelangt man zum System Schwefelkohlenstoff—Dekahydronaphthalin. Auch dieses System ist positiv gegen die Formel von Raoult-van't Hoff und negativ gegenüber der van Laar'schen Gleichung. Die Wärmetönung ist negativ und zeigt eine erhebliche Absorption an, da der Schwefelkohlenstoff stark assoziiert ist. Dies dürfte auch einer der



Gründe sein, warum die mit den van der Waals'schen Konstanten berechnete Dampfdruckformel unsicher ist und wir messen daher der Bezugnahme auf die Raoult-van't Hoff'sche Formel die größere Bedeutung bei. Demzufolge ist im System Schwefelkohlenstoff—Dekahydronaphthalin keine Restfeldbetätigung anzunehmen.

Wir kommen nun zu den Systemen der Alkohole, welche in den Tabellen 8 bis 11 wiedergegeben sind. Beim System Methylalkohol—Dekahydronaphthalin fällt zunächst auf, daß sich die beiden Stoffe nur sehr beschränkt mischen. In dem in Frage kommenden Gebiet ist wieder der Dampfdruck zwischen den beiden theoretischen Werten gelegen. Wir möchten aber mit Rücksicht darauf, daß der Methylalkohol stark assoziiert ist, dieser Erscheinung keine Bedeutung beilegen. Die übrigen Alkohole geben sämtlich positive Kurven, wir dürfen daher schließen, daß Dekahydronaphthalin gegen gesättigte aliphatische Alkohole mit gerader oder verzweigter Kette kein Restfeld betätigt.

Tabelle 12 zeigt das Verhalten des Äthyläthers. Diese Substanz ist nicht assoziiert, die Kurven liegen daher nahe beieinander. Das System ist positiv gegen beide Vergleichskurven, die Mischungswärme ist negativ. Die Wärmeabsorption ist im Zusammenhang mit der Tatsache, daß Äther monomer ist, nur gering. Wieder fällt die vollkommene Symmetrie der Kurve der Mischungswärme auf, deren Maximum bei Molbruch 0·5 liegt.

In Tabelle 13 ist das System Aceton—Dekahydronaphthalin dargestellt. Es fällt dadurch auf, daß der gemessene Dampfdruck weit höher ist als die Theorie voraussehen läßt. Entsprechend ist die Mischungswärme negativ und die absoluten Werte sind groß. Die Ursache ist in der Assoziation des Acetons zu suchen, welche sich einerseits dampfdruckerhöhend, anderseits wärmeabsorbierend äußert. Während das Maximum der Dampfdruckerhöhung bei etwa 0·25 liegt, zeigt die Kurve der Mischungswärme einen vollkommen symmetrischen Verlauf und besitzt ein Minimum bei Molbruch 0·5.

Das Verhalten der Fettsäureester gegenüber Dekahydronaphthalin ist in den Tabellen 14 bis 17 dargestellt. In Analogie zum Methylalkohol ist der Essigsäuremethylester wieder nur beschränkt mit Dekahydronaphthalin mischbar. In dem Gebiet, welches der Untersuchung zugänglich ist, zeigt dieser Ester ebenso wie alle höheren Homologen eine positive Dampfdruckkurve und negative Mischungswärme. Es wird also im binären System mit Dekahydronaphthalin gegenüber den Estern kein Restfeld betätigt.

Wenn wir die Ergebnisse der vorstehend angeführten Messungen überblicken, kommen wir zu dem Schluß, daß durch die Aufhebung aller Doppelbindungen im Naphthalin das Restfeld dieses Körpers fast vollständig zum Verschwinden gebracht wird. Bloß gegenüber dem Chloroform bleibt noch eine geringe Affinitätsäußerung bestehen, die jedoch kaum meßbar ist. Die gebildete Verbindung ist unter den Versuchsbedingungen schon bei Molbruch 0·4 zu 99·43% dissoziiert. Den negativen Abweichungen von der

van Laar'schen Kurve, nach denen auch in anderen Systemen noch schwache Restfeldäußerungen vorhanden wären, wollen wir keine Bedeutung beilegen, da gegen die Heranziehung der van Laar'schen Kurve in diesen Fällen Bedenken bestehen, auf die wir weiter unten noch zu sprechen kommen.

Um zu prüfen, ob die negativen Abweichungen gegen die van Laar'sche Kurve den Äußerungen eines Restfeldes zuzuschreiben sind oder nicht, haben wir ternäre Systeme der Untersuchung unterworfen, als deren dritte Komponente eine Substanz gewählt war, die mit dem flüchtigen Stoff, der Gegenkomponente des Dekahydronaphthalins, ihrerseits eine Molekülverbindung eingeht. Wenn nun Dekahydronaphthalin ein Restfeld geltend macht, so muß es die Verbindungsbildung der anderen beiden Komponenten stören. Im anderen Fall wird es bloß als neutrales Verdünnungsmittel in Erscheinung treten.

Tabelle 18.

## Methylalkohol—Phenol.

$1-x$	$p'_R$	$P$	$\Delta_R$
0.25	24.0	11.1	-12.9
0.40	38.4	21.4	-17.0
0.50	48.0	31.7	-16.3
0.60	57.6	44.2	-13.4
0.75	72.0	63.6	-8.4
1.00	96.0	—	—

Tabelle 19.

## Äthylalkohol—Phenol.

$1-x$	$p'_R$	$P$	$\Delta_R$
0.25	11.0	4.4	-6.6
0.40	17.6	9.8	-7.8
0.50	22.0	14.7	-7.3
0.60	26.4	20.9	-5.5
0.75	33.0	29.9	-3.1
1.00	44.0	—	—

Tabelle 20.

## Isopropylalkohol—Phenol.

$1-x$	$p'_R$	$P$	$\Delta_R$
0.25	10.2	1.8	-8.4
0.40	16.4	6.2	-10.2
0.50	20.6	10.6	-10.0
0.60	24.8	16.2	-8.6
0.75	31.0	26.0	-5.0
1.00	41.2	—	—

Tabelle 21.

## Isobutylalkohol—Phenol.

$1-x$	$p'_R$	$P$	$\Delta_R$
0.25	2.2	0.5	-1.7
0.40	3.4	1.6	-1.8
0.50	4.3	2.6	-1.7
0.60	5.2	3.6	-1.6
0.75	6.5	5.4	-1.1
1.00	8.6	—	—

Tabelle 22.

## Aceton—Phenol.

$1-x$	$p'_R$	$P$	$\Delta_R$
0.25	44.9	6.1	-38.8
0.40	71.9	20.7	-51.2
0.50	89.8	39.4	-50.4
0.60	107.8	65.9	-41.9
0.75	134.7	107.9	-26.8
1.00	179.63	—	—



Zur Durchführung der Untersuchung mußten die Grenzwerte, d. h. das binäre System der beiden anderen Komponenten für die Arbeitstemperatur von  $20^\circ$  neu bestimmt werden, da nur Messungsergebnisse bei tieferen Temperaturen vorlagen. Es folgen daher zunächst einige binären Systeme.

Die Tabellen 23 bis 27 betreffen die ternären Systeme. Im Kopf jeder Tabelle sind zunächst die drei Komponenten angegeben, welche das System zusammensetzen. Tieferstehend sind jene beiden Komponenten genannt, deren Verhältnis bei der Versuchsreihe, welche in der zugehörigen Zahlenfolge wiedergegeben ist, konstant gehalten wurde. Das gegenseitige Verhältnis dieser Komponenten ist in Molen ausgedrückt.

Tabelle 23.

## Methylalkohol—Dekahydronaphthalin—Phenol.

Dekahydronaphthalin—Phenol = 1 : 2

1 : 3

$1-x$	$p'_R$	$p$	$\Delta_R$	$p$	$\Delta_R$
0.25	24.0	17.7	— 6.3	15.6	— 8.4
0.40	38.4	31.7	— 6.7	31.1	— 7.3
0.50	48.0	43.7	— 4.3	42.4	— 5.6
0.60	57.6	54.4	— 3.2	53.9	— 3.7
0.75	72.0	—	—	70.1	— 1.9
1.00	96.0	—	—	—	—

Wie schon früher bemerkt, ist Methylalkohol mit Dekahydronaphthalin nicht mischbar. Der Alkohol nimmt bloß 5% des Kohlenwasserstoffs auf. Dieser Umstand macht sich auch im ternären System mit Phenol geltend. Geringe Zusätze von Phenol zum Dekahydronaphthalin haben nur wenig Wirkung. Selbst wenn das Verhältnis von Dekahydronaphthalin zu Phenol schon 1:2 beträgt, tritt noch bei Molbruch 0.6 Entmischung ein. Erst beim Verhältnis 1:3 ist das Entmischungsgebiet verschwunden. Im Gegensatz dazu weist das System, welches an Stelle von Methylalkohol den Äthylalkohol enthält, keine Entmischungsstelle auf.

Man erkennt deutlich sowohl aus Tabelle 24 wie aus Tabelle 23 das regelmäßige Ansteigen des Dampfdrucks bei abnehmender Menge des Phenols. Beim System mit Äthylalkohol ist das Gleichgewicht zwischen Dampfdruckerniedrigung wegen Bildung der Molekülverbindung und Dampfdruckerhöhung wegen Dissoziation der assoziierten Molekülkomplexe beim Verhältnis Dekahydronaphthalin zu Phenol = 1:1 erreicht. Alle Systeme mit weniger Phenol sind positiv, alle Systeme mit mehr Phenol negativ.

Ähnlich wie beim Äthylalkohol liegt auch beim Isopropylalkohol die Dampfdruckkurve desjenigen Systems, in welchem das Verhältnis von Dekahydronaphthalin zu Phenol = 1:1 ist, nahe





der theoretischen Linie. Systeme mit mehr Phenol fallen darunter, mit mehr Dekahydronaphthalin darüber. Eine Entmischung tritt nicht auf.

Tabelle 25.

Isopropylalkohol—Dekahydronaphthalin—Phenol.

Dekahydronaphthalin : Phenol 1 : 2				1 : 1		2 : 1	
$1-x$	$P'_R$	$P$	$\Delta_R$	$P$	$\Delta_R$	$P$	$\Delta_R$
0.25	10.2	7.0	-3.2	11.0	+0.8	13.8	+3.6
0.40	16.4	12.8	-3.6	16.8	+0.4	19.4	+3.0
0.50	20.6	17.8	-2.8	20.8	+0.2	23.0	+2.4
0.60	24.8	22.8	-2.0	25.0	+0.2	26.8	+2.0
0.75	31.0	30.6	-0.4	31.2	+0.2	32.4	+1.4
1.00	41.2	—	—	—	—	—	—

Tabelle 26.

Isobutylalkohol—Dekahydronaphthalin—Phenol.

Dekahydronaphthalin : Phenol = 1 : 2				1 : 1		2 : 1	
$1-x$	$P'_R$	$P$	$\Delta_R$	$P$	$\Delta_R$	$P$	$\Delta_R$
0.25	2.2	1.4	-0.8	1.7	-0.5	2.5	+0.3
0.40	3.4	2.2	-1.2	3.1	-0.3	3.8	+0.4
0.50	4.3	3.2	-1.1	4.1	-0.2	4.9	+0.5
0.60	5.2	4.3	-0.9	4.9	-0.3	5.4	+0.2
0.75	6.5	5.6	-0.9	6.2	-0.3	6.9	+0.4
1.00	8.6	—	—	—	—	—	—

Qualitativ sind die Verhältnisse auch bei den Systemen mit Isobutylalkohol erhalten geblieben, doch werden die Dampfdrucke bei 20° schon so gering, daß sie nur mehr schwierig zu messen

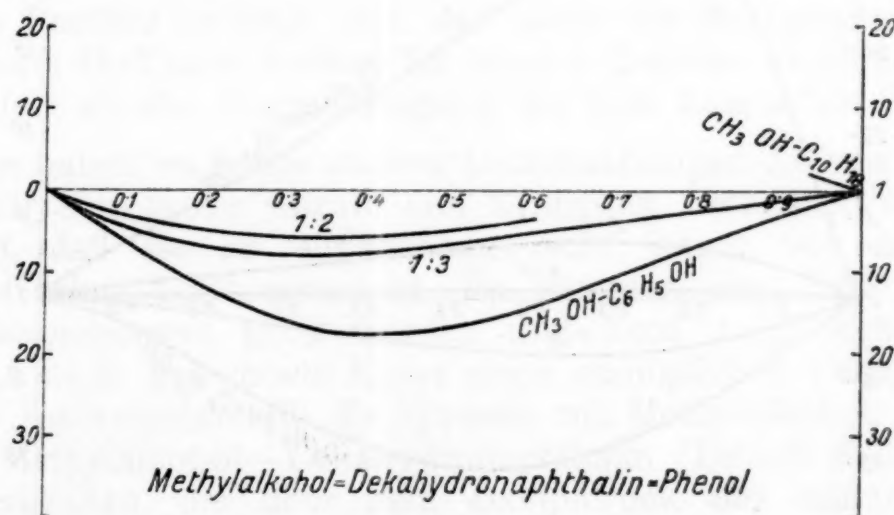


Fig. 1.

sind und die Unterschiede von Versuchsfehler beeinflußt erscheinen. Trotzdem erkennt man noch immer die gleichen Regelmäßigkeiten wie bei den andern Alkoholen. Isobutylalkohol zeigt keine Entmischung.

Die allgemeine Lage der Dampfdruckkurven bei den Systemen mit Aceton entspricht dem bereits früher festgestellten Verhalten dieses Ketons. Da er gegenüber Phenol ein kräftiges Restfeld geltend

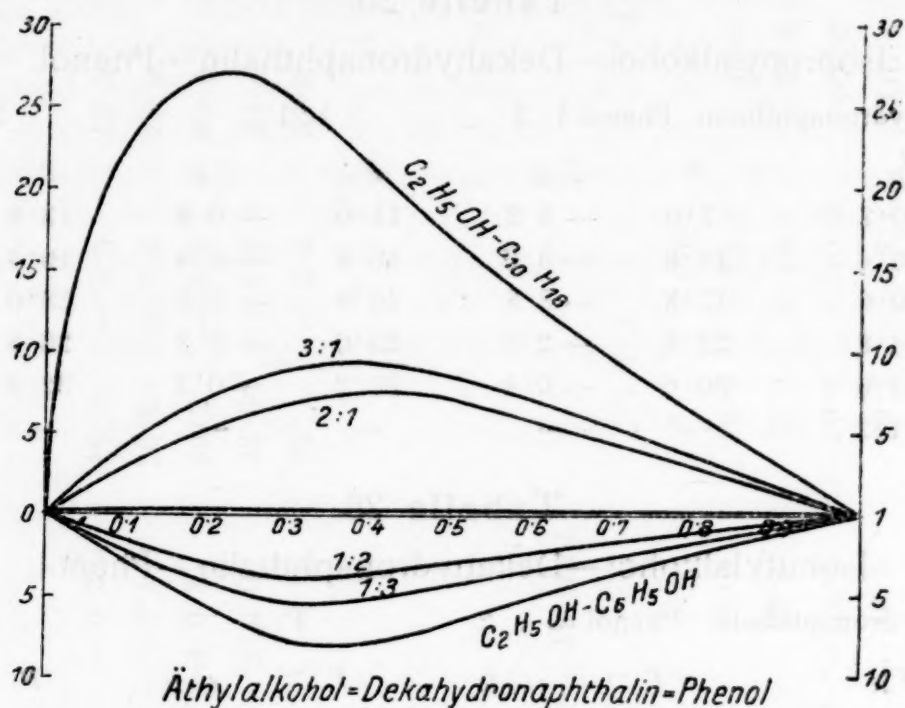


Fig. 2.

macht, wird erst diejenige Kurve positiv, die einem Verhältnis von Dekahydronaphthalin zu Phenol  $= 3:1$  entspricht, während alle andern Kurven negativ sind.

Einen Überblick über alle ternären Systeme geben die Figuren 1 bis 5, welche die Differenzkurven samt den Grenzwerten darstellen.

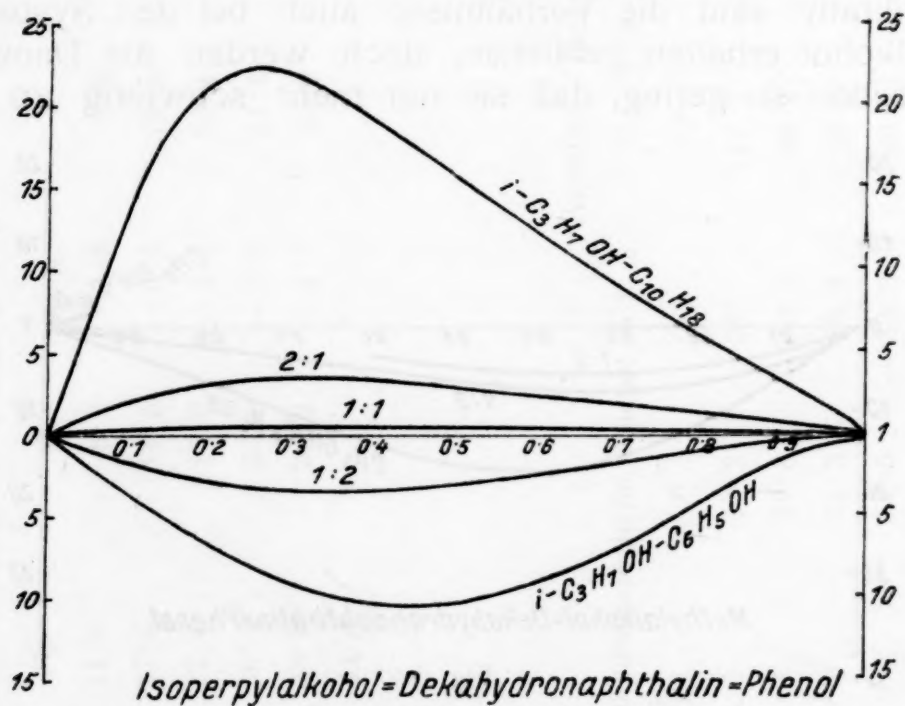


Fig. 3.

Man kann aus den Kurven keine Andeutung dafür entnehmen, daß das Dekahydronaphthalin seinerseits ein Restfeld gegenüber den flüchtigen Komponenten geltend macht. Wenn dies der Fall wäre,

müßten die Minima der Kurven nach höheren Molbrüchen zu verschoben sein, da der Typus der eventuell vorhandenen Molekülverbindung nur 1:1 sein könnte. Die Bilder zeigen aber deutlich, daß die Minima in allen Systemen langsam mit steigendem Dekahydronaphthalin Gehalt nach kleineren Molbrüchen wandern und bei den positiven Kurven sich in Maxima fortsetzen, die etwa bei Molbruch 0.25 liegen. Es verschiebt sich also das Minimum jeder Grenzkurve von 0.33 zu einem Maximum bei 0.25. Dieses Verhalten entspricht durchaus den Erscheinungen, welche zu erwarten sind, wenn Dekahydronaphthalin nur ein neutrales Verdünnungsmittel darstellt. Wir müssen also annehmen, daß Dekahydronaphthalin gegen sauerstoffhaltige organische Stoffe der untersuchten

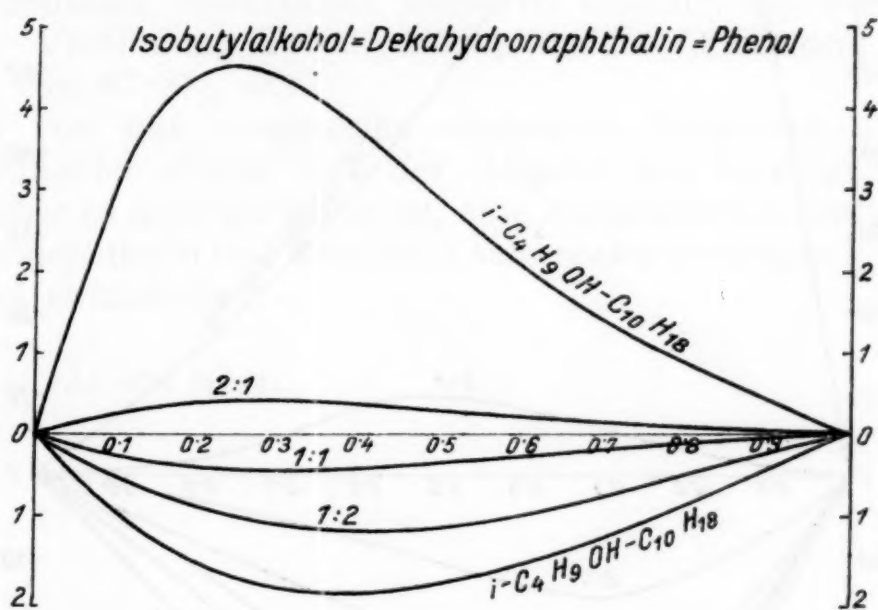


Fig. 4.

Art kein Restfeld betätigt und daß daher die Bezugnahme auf die Raoult-van't Hoff'sche Formel für unsere Zwecke richtigere Ergebnisse liefert als die Zugrundelegung der van Laar'schen Kurve.

Wir haben im Laufe unserer Untersuchungen die van Laar'sche Kurve für eine große Anzahl von Systemen berechnet und dabei gefunden, daß sie im allgemeinen recht wenig von der Raoult-van't Hoff'schen Linie abweicht. Es kommen aber Fälle vor, wo diese Abweichungen groß werden und dann zeigt sich, daß die nach van Laar gerechnete Kurve einen unmöglichen Verlauf nimmt. Dies gilt insbesondere für die Systeme mit Methylalkohol. Auch das System Methylalkohol—Dekahydronaphthalin (Tabelle 8) läßt Werte für  $p'_L$  erkennen, die über dem Dampfdruck des reinen Methylalkohols liegen und daher nicht zutreffen können. In der Tabelle sind diese Werte eingeklammert.

Um die Erscheinung näher zu verfolgen, haben wir zehn weitere Systeme mit Methylalkohol nach van Laar berechnet, und zwar:



Methylalkohol—Benzol.

- » —*n*-Hexan.
- » —Essigsäuremethylester.
- » —Essigsäureäthylester.
- » —Chloroform.

Methylalkohol—Schwefelkohlenstoff.

- » —Äthyläther.
- » —Aceton.
- » —Tetrachlorkohlenstoff.
- » —Äthylalkohol.

Wir wollen auf die Wiedergabe der umfangreichen Zahlenreihen verzichten und uns nur auf die Mitteilung beschränken, daß

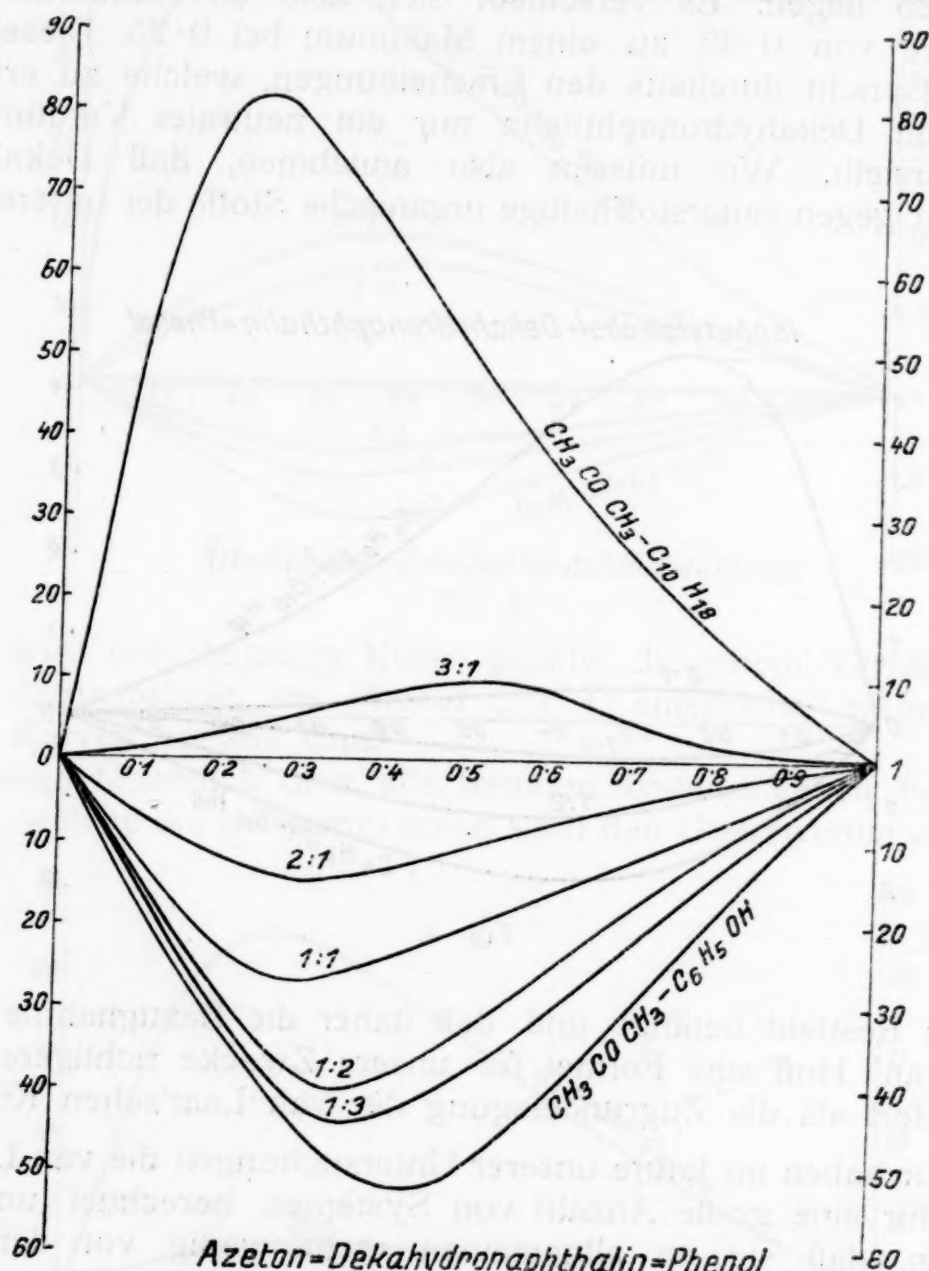


Fig. 5.

die Resultate offensichtlich unzutreffend sind. Eine der Hauptursachen ist zweifellos die Assoziation des Methylalkohols, doch dürfte dies nicht der alleinige Grund sein. Zur Klärung der Frage müssen noch weitere Untersuchungen angestellt werden. Jedenfalls lehren aber die Erfahrungen, daß man die van Laar'sche Kurve nicht in allen Fällen als Bezugskurve verwenden kann und insbesondere dann nicht, wenn sie von der Raoult-van't Hoff'schen erheblich abweicht. In allen anderen Fällen ist aber der Unterschied zwischen den beiden Kurven so gering, daß er für experimentelle Arbeiten kaum in Frage kommt. Man kann daher aus einer

Bezugnahme auf die van Laar'sche Kurve praktisch keinen Vorteil ziehen und es zeigt sich, daß die einfache Formel von Raoult-van't Hoff, die bis jetzt noch in keinem Fall zu einem mit dem Experiment unvereinbarlichen Resultat geführt hat, vollkommen genügt und sicherer ist.

Überblicken wir nun auf Grund dieser Überlegungen die Resultate unserer Messungen an den Systemen mit Dekahydronaphthalin, so ergibt sich, daß dieser Körper nur mit Chloroform noch Anzeichen der Bildung einer Molekülverbindung gibt. Die Affinität ist aber überaus gering, da die Verbindung, soweit die schon nahe an der Versuchsfehlergrenze liegenden und daher unsicheren Messungen zeigen, mindestens zu  $99\frac{1}{2}\%$  dissoziiert ist. Dieses Restfeld steht im Einklang mit dem beim Tetrahydronaphthalin gefundenen, beträchtlich stärkeren Restfeld. Bei Molbruch 0.5 weist die Verbindung Tetrahydronaphthalin—Chloroform eine Dissoziation von  $87.8\%$  auf.

Das von uns festgestellte allgemeine Verhalten des Dekahydronaphthalins stimmt mit der Angabe von Leroux<sup>1</sup> überein, nach welcher es nicht gelungen ist, eine Molekülverbindung zwischen Dekahydronaphthalin und dem sonst sehr reaktionsfähigen 1,2,4,6-Tri-nitrophenol aufzufinden.

---

<sup>1</sup> C. r. 139, 674 (1904).





# Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole

Von

Jakob Pollak und Erich Gebauer-Fülneegg

## II. Mitteilung

### Über Derivate des Resorcins

Von

Eugen Blumenstock

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1925)

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>1</sup> wurde die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenol und die drei Kresole untersucht, wobei neben den Sulfochloriden der freien Phenole hauptsächlich Sulfochloride von Sulfonyliden erhalten wurden, sowie in einem Falle auch ein neutraler Schwefelsäureester. Diese Resultate und die Überlegung, daß die Sulfochloride der freien Phenole aus den entsprechenden Sulfosäuren mit Phosphorpentachlorid bisher nur ausnahmsweise<sup>2</sup> hergestellt werden konnten, waren die Veranlassung dafür, daß das Studium der Einwirkung der Chlorsulfonsäure auch auf mehrwertige Phenole ausgedehnt wurde.

In der vorliegenden Mitteilung soll nun über das Ergebnis der mit Resorcin angestellten Untersuchungen berichtet werden.

Resorcin selbst scheint bisher mit Chlorsulfonsäure nicht in Reaktion gebracht worden zu sein. Aus Dichlorresorcin, das Reinhard<sup>3</sup> durch gemeinsame Destillation von Sulfurylchlorid mit Resorcin erhielt, hat genannter Autor schon im Jahre 1878 beim Behandeln mit der vierfachen Menge Chlorsulfonsäure einen Körper dargestellt, den er als Anhydrid der Dichlorresorcinsulfosäure betrachtete, indem er annahm, daß auf zwei Moleküle der entstandenen Sulfosäure ein weiteres Molekül Sulfuryloxychlorid einwirkte, welches die Wasserabspaltung herbeiführte. Diese Verbindung verdankte demnach ihre Entstehung der Einwirkung von Chlorsulfonsäure als wasserentziehendes Mittel.

<sup>1</sup> M. f. Ch.

<sup>2</sup> Claus und Kraus, B. 20, 3091, 3094 (1887); W. Zincke und W. Glahn, B. 40, 3042 (1907).

<sup>3</sup> J. f. pr. Ch. 17, 331 (1878).

Die von uns mit Resorcin in Angriff genommenen Versuche ergaben neben Sulfosäuren in erster Reihe Sulfochloride. Der Verlauf war also im wesentlichen ein ähnlicher wie im Falle des Phenols, während die bei den Kresolen beobachtete Entstehung von Sulfonyliden beim Resorcin bisher nicht festgestellt werden konnte. Neben diesen in der I. Mitteilung bereits erwähnten drei Reaktionstypen wurden bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Resorcin zwei weitere Reaktionen beobachtet.

Es waren dies einerseits die oxydierend-chlorierende, andererseits die erschöpfend-chlorierende Wirkung der Chlorsulfonsäure, von denen die zweite mit der ersteren offenbar in unmittelbarem Zusammenhang steht. Schon G. Ruoff<sup>1</sup> wies darauf hin, daß die Festigkeit der Kohlenstoffverbindungen durch den Eintritt von Sauerstoff geschwächt wird. Die oxydierend-chlorierende Wirkung der Chlorsulfonsäure, durch welche ein Körper vom Chinontypus entsteht, verursacht nun offenbar eine Schwächung des Ringes. Hiedurch wird es ermöglicht, daß bei der weiteren Einwirkung von Chlorsulfonsäure, diese eine erschöpfend-chlorierende Wirkung ausübt.

Von sulfurierten Derivaten des Resorcins sind sowohl die Mono-, als auch die Di- und Trisulfosäure bereits bekannt. Die Monosulfosäure wurde, da das Resorcin zufolge der symmetrischen Anordnung der Substituenten starke Neigung besitzt, Polyderivate zu bilden, zunächst von H. Fischer<sup>2</sup> aus der Disulfosäure beim Schmelzen mit Kali erhalten. G. Darzens und Dubois<sup>3</sup> konnten diese Säure auch durch Vermischen molekularer Mengen von Resorcin und Schwefelsäure von 66° Bé unter Kühlung herstellen. Die Disulfosäure entsteht bei normaler Sulfurierung.<sup>4</sup> Die Trisulfosäure wurde von Piccard und Humbert<sup>5</sup> durch Behandlung von Disulfosäure mit rauchender Schwefelsäure im geschlossenen Rohr bei 200° dargestellt. Bei Versuchen nach dieser Vorschrift zu arbeiten, konnten nur sehr kleine Mengen von Resorcindisulfosäure in Anwendung gebracht werden, wobei die Ausbeute, die von den genannten Autoren gar nicht angegeben wird, so schlecht war, daß die Methode zur Darstellung von größeren Mengen von Resorcintrisulfosäure überhaupt nicht geeignet sein dürfte.

Außer den erwähnten Sulfosäuren waren noch die mono- und dischwefelsauren Ester des Resorcins bekannt, die bereits Baumann<sup>6</sup> hergestellt hatte.

<sup>1</sup> B. 9, 1483 (1876).

<sup>2</sup> M. f. Ch. 2, 337 (1881).

<sup>3</sup> Bl. (3) 7, 713 (1892).

<sup>4</sup> J. Piccard und A. Humbert, B. 9, 1479 (1876) und H. Fischer, M. f. Ch. 2, 331 (1881).

<sup>5</sup> B. 10, 182 (1877).

<sup>6</sup> B. 11, 1911 (1878).



Bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Resorcin entstand bei Anwendung von zwei bis fünf Molekülen der genannten Säure, sobald die Temperatur genügend tief gehalten oder die Chlorsulfonsäurekonzentration durch organische neutrale Lösungsmittel entsprechend herabgesetzt wurde, die Resorcindisulfosäure. Die Stellung der Substituenten in der früher erwähnten, bereits bekannten Resorcindisulfosäure wurde seinerzeit von Pollak und Wienerberger<sup>1</sup> durch Überführung des aus der Säure hergestellten *m*-Dichlorbenzoldisulfochlorids in das symmetrische Tetrachlorbenzol eindeutig ermittelt. Da die mittels Chlorsulfonsäure erhaltene Resorcindisulfosäure mit Phosphorpentachlorid ebenfalls das von Pollak und Wienerberger dargestellte 1,3-Dichlorbenzol-4,6-disulfochlorid lieferte, so war die Identität der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Resorcindisulfosäuren erwiesen.

Wurde bei der Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf Resorcin die Temperatur oder die Konzentration nur einigermaßen in positivem Sinne verändert, so entstand ein Resorcindisulfochlorid. Auch dieses Chlorid konnte analog zu Beobachtungen in der ersten Mitteilung nur isoliert werden, wenn das Chlorierungsgemisch statt, wie gewöhnlich in Wasser, in Salzsäure ausgegossen wurde.

Daß die auffällige Löslichkeit des Sulfochlorides im Wasser tatsächlich einen Verseifungsvorgang darstellte, wurde nicht nur durch Bestimmung von Säure- und Verseifungszahlen, sondern auch durch den Nachweis von freien Chlorjonen in der nicht angesäuerten wässrigen Lösung bewiesen. Die Verseifungsgeschwindigkeit war außerordentlich groß; eine sofortige Titration der wässrigen Lösung des Chlorides mit  $\frac{1}{10}$ -*n*-Sodalösung zeigte, daß bereits 96% des Chlorides zur Sulfosäure verseift waren und die restlichen 4% nach einstündigem Stehen der Verseifung anheimfielen. Die vorhandenen Hydroxylgruppen dürften die Löslichkeit der vorliegenden Verbindung in Wasser, welche als Sulfochlorid in diesem Lösungsmittel ansonsten praktisch unlöslich sein sollte, etwas erhöhen, wodurch auch die leichtere Verseifbarkeit ihre Erklärung finden dürfte. Parallele Sulfurierungsversuche, die mit *m*-Phenyldiamin und *m*-Aminophenol durchgeführt wurden, sprechen für diese Annahmen. Während nämlich im Falle des Diamins das entstandene Sulfochlorid vollkommen wasserunlöslich war, neigte das Disulfochlorid des Aminophenols bereits stark zur Verseifung und löste sich, allerdings erst nach einiger Zeit, in Wasser auf.

Die Konstitution des Resorcindisulfochlorides wurde analog wie im Falle der Disulfosäure durch Chlorierung mit Phosphorpentachlorid ermittelt. Wie erwartet, entstand hierbei das oben erwähnte 1,3-Dichlorbenzol-4,6-disulfochlorid.

Das Resorcindisulfochlorid wurde durch Darstellung des Amides und Anilides charakterisiert, von denen nur das letztere kristallisierte.

<sup>1</sup> M. f. Ch. 35, 1467 (1914).



Wurde bei der Einwirkung auf Resorcin der Überschuß an Chlorsulfonsäure noch vergrößert und gleichzeitig die Temperatur über  $100^{\circ}$  gehalten, so ging das Disulfochlorid allmählich in das Resorcintrisulfochlorid über, welches aber erst bei 50fachem Überschuß an Chlorsulfonsäure einheitlich erhalten werden konnte. Auch dieser hochsubstituierte Körper zeigte dieselben Verseifungserscheinungen wie das Disulfochlorid. Die augenscheinliche Löslichkeit in Wasser war sogar noch größer, weshalb anfangs an die Möglichkeit einer komplizierteren isomeren Struktur gedacht wurde, in der durch einen im Kern haftenden freien Sulfosäurerest, die Wasserlöslichkeit bedingt sein könnte. Durch die Bildung eines wasserunlöslichen Trisulfanilides und die Überführung des Sulfochlorides mit Phosphorpentachlorid in ein Trichlorbenzoldisulfochlorid erscheint diese Annahme aller Wahrscheinlichkeit nach ausgeschlossen, um so mehr, als das Resorcin der Trisubstitution bekanntlich leicht zugänglich ist.

Das aus dem Resorcintrisulfochlorid mit Phosphorpentachlorid erhaltene Chlorid war allerdings nicht der a priori erwartete Körper, da, ein Dichlorbenzoltrisulfochlorid hätte entstehen müssen, falls die Wirkung des Phosphorpentachlorides eine rein chlorierende gewesen wäre. Das gebildete Trichlorbenzoldisulfochlorid verdankte seine Entstehung offenbar dem Austausch einer  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppe gegen Chlor. Derartige Reaktionen sind in der Literatur schon häufig beschrieben worden.<sup>1</sup>

Die mit den beiden Resorcindisulfochloriden ausgeführten Kalischmelzen ergaben, wenn auch nur in schlechter Ausbeute, Phloroglucin. Dies konnte beim Disulfochlorid nach den bei der zugrunde liegenden Disulfosäure bereits gemachten Beobachtungen<sup>2</sup> erwartet werden. Beim Trisulfochlorid erschien es erklärlich, wenn man die vorerwähnte leichte Beweglichkeit der Substituenten in Betracht zog.

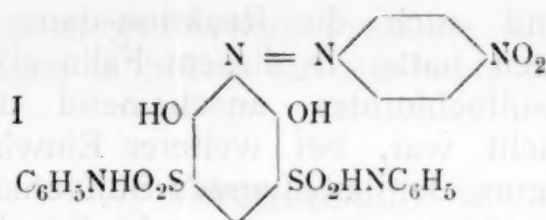
Im Anschlusse an die besprochenen Versuche möge noch auf die theoretisch interessante Tatsache hingewiesen werden, daß die von O. N. Witt und G. Schmitt<sup>3</sup> aufgefundene Auxochromie von Sulfanilidgruppen bei dem 1,3-Dioxybenzol-4,6-disulfanilid nicht zum entsprechenden Ausdruck kam. Das aus dem Resorcindisulfochlorid dargestellte Anilid ergab nämlich mit diazotiertem *p*-Nitranilin gekuppelt ein Produkt, das auf Grund des Verhaltens und der Analyse anscheinend nicht, wie die von Witt und Schmitt, sowie A. Wohl und F. Koch<sup>4</sup> hergestellten Verbindungen, in dem zum Aminorest gehörigen Benzolkern gekuppelt sein dürfte, sondern in der noch freien *o*-Stellung zu den beiden Hydroxylgruppen (I).

<sup>1</sup> Carius, Ann. 114, 140 (1860); Barbaglia, beziehungsweise Barbaglia und Kekulé, B. 5, 272, 876 (1872); W. Rimaranko, B. 9, 665 (1876); Cleve, B. 10, 1723 (1877); Frey, Dissertation Wien. 1922.

<sup>2</sup> V. Tedeschi, B. 12, 1271 (1879) und H. Fischer, M. f. Ch. 2, 339 (1881).

<sup>3</sup> B. 27, 2374 (1894).

<sup>4</sup> B. 43, 3297 (1910).



Der entstandene rote Farbstoff zeigte eine ähnliche Farbnuance wie derjenige, der bei der Kupplung von freiem Resorcin mit diazotiertem *p*-Nitranilin entstand, was dafür sprach, daß die vorhandenen stark auxochromen Hydroxylgruppen für den Farbton ausschlaggebend waren, während die schwach auxochromen, wenn auch gehäuften Sulfanilidgruppen nicht zur Geltung kamen. Diese Annahme wurde weiters bestätigt durch die Kupplungsversuche, die mit dem aus *m*-Dichlorbenzoldisulfochlorid dargestellten Anilid unternommen wurden, indem diese Verbindung überhaupt nicht kuppelte, offenbar da die zur Kupplung notwendigen Hydroxylgruppen fehlten. Es zeigte sich also in Übereinstimmung mit der Annahme von Witt und Schmitt, daß nicht alle Säurederivate aromatischer primärer Amine in dem zum Aminorest gehörigen Benzolkern kuppeln, daß vielmehr eventuell vorhandene stärkere auxochrome Gruppen die Sulfamidgruppe zurückdrängen oder in anderen Fällen der eintretende Säurerest den neutralen Charakter des Moleküls nicht genügend beeinflußt.

Die Disulfosäure, das Di- und Trisulfochlorid des Resorcins waren diejenigen Derivate, die auf Grund der sulfurierenden beziehungsweise sulfurierenden und chlorierenden Wirkung der Chlorsulfonsäure isoliert werden konnten, während die folgenden, nämlich das Chloranil und das Perchlorbenzol, ihre Entstehung einer ganz anderen Reaktion der Chlorsulfonsäure verdankten, in deren Verlauf sich die Säure in ihren Eigenschaften bedeutend denen eines reinen Chlorierungsmittels, wie etwa Phosphorpentachlorid, nähert.

Perchlorbenzol hatte bereits G. Ruoff<sup>1</sup> aus Trichloranilin, Perchlorphenol oder aus erschöpfend-chloriertem Kresol durch Erhitzen mit Chlorjod im Einschmelzrohr erhalten, ebenso auch aus Chloranil, indem er es der energischen Chlorierung unterwarf. Graebe<sup>2</sup> konnte Perchlorbenzol darstellen aus Chloranil mit Hilfe von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid, respektive Phosphortrichlorid. Thomas<sup>3</sup> konnte diese Verbindung auch bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf Chloranil erhalten.

Diesen Chlorierungsmitteln analog verhielt sich auffallenderweise, ohne daß die Reaktion unter erhöhtem Druck angestellt werden mußte, die Chlorsulfonsäure. Allerdings trat die rein chlorierende Wirkung der Chlorsulfonsäure erst ein, wenn bei einem sehr großen Überschuß des Reagens die Temperatur verhältnismäßig hoch, d. h. knapp unter dem Siedepunkt der Säure

<sup>1</sup> B. 9, 1493 (1876).

<sup>2</sup> Ann. 146, 2 (1868); Ann. 263, 30 (1891).

<sup>3</sup> C. r. 126, 1212 (1898).



gehalten wurde und auch die Reaktionsdauer ein bestimmtes Minimum überschritten hatte. In diesem Falle erfolgte, da mit der Bildung eines Trisulfochlorides anscheinend der höchste Sulfurierungsgrad erreicht war, bei weiterer Einwirkung von Chlorsulfonsäure Verdrängung der anhaftenden Sulfochloridgruppen durch Chlor, indem es bei gleichzeitig eintretender Oxydation zur Bildung von Tri- beziehungsweise Tetrachlorchinon kam.

Anfangs wurde angenommen, daß mit dieser Bildung von Chloranil die Chlorierung ein Ende habe, weil die Reaktionsbedingungen nicht mehr steigerungsfähig erschienen. Es zeigte sich jedoch, daß durch längeres Erhitzen bei Siedetemperatur der Chlorsulfonsäure, sowie durch Ausdehnung der Reaktionsdauer auf 100 Stunden und mehr eine erschöpfende Chlorierung erreicht werden konnte, als deren Ergebnis Hexachlorbenzol erhalten wurde. Daß die Bildung von Perchlorbenzol nicht neben, sondern aus Chloranil stattfand, wurde erwiesen, indem von Chloranil ausgehend auch das Perchlorbenzol erhalten werden konnte.

Nachfolgende Tabelle zeigt den Zusammenhang zwischen der Natur des entstandenen Produktes und der Temperatur, Konzentration und Reaktionsdauer.

Temperatur	K o n z e n t r a t i o n						
	1- bis 5-fache Menge	2- bis 5-fache Menge	10- bis 30fache Menge		30- bis 50fache Menge		
			sofort	1 bis 5 Stunden	2 bis 15 Stunden	15 bis 50 Stunden	50 bis 100 Stunden
0° C.	Disulfosäure	Disulfosäure	Disulfosäure + Disulfochlorid				
Zimmer- temperatur	Disulfosäure	Disulfosäure + Disulfochlorid	Disulfochlorid	Disulfochlorid			
110° C.				Di- + Tri-sulfochlorid	Tri-sulfochlorid		
150° C. -160° C.				Tri- + Disulfochlorid	Tri-sulfochlorid	Trichlorchinon + Chloranil	Chloranil + Perchlorbenzol



Für die gesperrt gedruckten Produkte sind die angegebenen Reaktionsbedingungen in bezug auf Ausbeute die besten.

## Versuchsteil.

### I. Darstellung der Resorcin-4, 6-disulfosäure.

7 g fein pulverisiertes Resorcin wurden in 20 cm<sup>3</sup> trockenem Schwefelkohlenstoff suspendiert und 15 g destillierte Chlorsulfonsäure durch einen Tropfentrichter langsam zufließen gelassen. Unter stürmischer Salzsäureentwicklung fiel zunächst ein weißer Körper aus, worauf der Inhalt des Kolbens vollständig erstarrte. Es wurde mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und das äußerst hygroskopische Produkt rasch abgesaugt.

Der Filtrierrückstand gab in Wasser gelöst und mit Pottasche neutralisiert 20 g eines krystallisierten Kaliumsalzes, das mit Phosphorpentachlorid auf 130 bis 140° erhitzt, dann in Wasser gegossen ein dickes, gefärbtes, öliges, alsbald jedoch zu einer käsigen Masse erstarrendes Chlorid gab. In Äther aufgenommen und nachher aus Ligroin umkrystallisiert schieden sich verfilzte weiße Nadeln ab, die durch den konstanten Schmelzpunkt von 122 bis 123° und durch den Mischschmelzpunkt mit dem von Pollak und Wienerberger<sup>1</sup> hergestellten 1,3-Dichlorbenzol-4,6-disulfochlorid, sowie durch die Analyse des vakuumtrockenen Produktes mit obigem Chlorid identifiziert wurden.

0.2486 g Subst.: 0.1938 g CO<sub>2</sub>, 0.0168 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>S<sub>2</sub> ber.: C 20.93, H 0.59;

gef.: C 21.26, H 0.76.

Da das entstandene *m*-Dichlorbenzoldisulfochlorid von oben angeführten Forschern wohl definiert wurde, ist die bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf das Resorcin entstandene Verbindung mit der von H. Fischer<sup>2</sup> aufgefundenen Resorcin-4,6-disulfosäure identisch.

Wurde bei der Chlorierung die Temperatur sowie die Einwirkungsdauer etwas gesteigert, so bildete sich neben dem besprochenen Chloride eine kleine Menge eines beim Aufnehmen mit Äther ungelöst verbleibenden Produktes, welches in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich war und vielleicht ein Sulfonylid darstellen könnte, wie solche Anschütz<sup>3</sup> mit Hilfe von Phosphorpentachlorid bereits wiederholt dargestellt hat.

<sup>1</sup> M. f. Ch. 35, 1472 (1914).

<sup>2</sup> M. f. Ch. 2, 331 (1881).

<sup>3</sup> Ann. 415, 64 (1918) und B. 45, 2378 (1912).

Es möge betont werden, daß trotz vielfacher Variationen der Versuchsbedingungen, es bisher nicht gelungen ist, mit Chlorsulfonsäure eine Resorcinmonosulfosäure oder -monosulfochlorid herzustellen.

Bei einem weiteren Versuche wurden 5 g pulverisiertes Resorcin langsam unter ständigem Rühren in 50 g Chlorsulfonsäure eingetragen. Es trat heftige Reaktion ein und unter Entströmen von Salzsäuregas löste sich das Resorcin auf, wobei die Temperatur auf 80 bis 90° stieg. Aus der braun gefärbten Lösung konnte das entstandene Resorcindisulfochlorid auf zweierlei Weise isoliert werden. Entweder blieb das Reaktionsgemisch ein bis zwei Tage stehen, nach welcher Zeit das Chlorid in groben farblosen Prismen auskrystallisierte, oder — diese Methode ist wegen der besseren Ausbeute vorzuziehen — es wurde in 300 bis 400 cm<sup>3</sup> Salzsäure vorsichtig ausgegossen. Das Disulfochlorid setzte sich hierbei als weiße krystallinische Masse zu Boden und konnte über Glaswolle oder in einem gläsernen Goochtiigel von der saueren Lauge getrennt werden. Getrocknet wurde am besten über Ton. Die Ausbeute an dem bei 165° schmelzenden Rohprodukt betrug 90% der theoretisch berechneten. Die Verbindung war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich. In Wasser, Alkohol und Aceton löste sich das Disulfochlorid unter Verseifung auf, in absolutem Äther hingegen war es leicht löslich ohne Veränderung zu erfahren. Am besten eignete sich zur Reinigung Schwefelkohlenstoff, in dem das Disulfochlorid allerdings nur sehr wenig löslich war. Durch wiederholtes Auskochen mit dem letztgenannten Lösungsmittel und neuerliches Umkrystallisieren der in Lösung gegangenen Anteile wurden kleine Prismen vom konstanten Schmelzpunkt von 178 bis 179° erhalten. Das so gereinigte Produkt gab mit Eisenchloridlösung eine tiefrote Färbung. Bei längerem Stehen an der Luft verwitterten die Krystalle unter Rotfärbung.

Die Analysen ergaben Werte, die mit der Formel  $C_6H_4O_6Cl_2S_2$  eines Resorcindisulfochlorides gut übereinstimmten. Die Schwefelbestimmung wurde nach Asbóth ausgeführt, da die Bestimmung nach Carius zu niedrige Werte lieferte.<sup>1</sup>

0.1372 g Subst.: 0.1186 g CO<sub>2</sub>, 0.0182 g H<sub>2</sub>O,

0.1846 g    : 0.1591 g CO<sub>2</sub>, 0.0301 g H<sub>2</sub>O,

0.2313 g    : 0.2192 g AgCl,

0.2049 g    : 0.1935 g AgCl, 0.3163 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_6H_4O_6Cl_2S_2$  ber.: C 23.45; H 1.31; Cl 23.09; S 20.89;

gef.: C 23.58, 23.51; H 1.48, 1.82; Cl 23.44, 23.36; S 21.20.

Auch die Bestimmung der Verseifungszahl gab Werte, die mit der Formel eines Resorcindisulfochlorides gut übereinstimmten.

<sup>1</sup> Auch der Chlorwert kann, wie diesbezügliche Versuche zeigten, bei der Asbóth-Bestimmung neben Schwefel bestimmt werden.



onen der  
it Chlor-  
fochlorid

- 685 (c); 721 (f).

$\text{C}_6\text{Cl}_2\text{S}_2$   
Die  
ie Be-

... die  
... mten.

$$0.1022 \text{ g} \quad : \quad 0.1135 \text{ g BaSO}_4,$$



9.697 mg Subst.: 0.578 cm<sup>3</sup> N (20° C. und 742 mm),

5.285 mg » : 0.318 cm<sup>3</sup> N (18.5° C. und 756 mm);

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ber.: C 51.39; H 3.84; N 6.67; S 15.26;

gef.: C 51.75, 51.12; H 3.73, 3.69; N 6.78, 7.01; S 15.25.

5 g Resorcindisulfochlorid wurden durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Ammoncarbonat und Ammoniak in ein braunes Rohamid übergeführt (Ausbeute 4 g). Da das Amid in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und, einmal in Wasser gelöst, mit Alkohol nicht mehr ausfällbar war, wurde es zuerst am Rückflußkühler in Alkohol suspendiert und mit Wasser bis zum Eintritt der vollständigen Lösung versetzt. Aus der so erhaltenen Lösung fiel die Verbindung durch teilweises Einengen im Vacuum wieder aus. Durch Wiederholung dieser Operation und nachherigem Auskochen mit Alkohol konnte das Amid rein weiß erhalten werden. Beim Erhitzen bis 300° zeigte es keinen Schmelzpunkt. In konzentrierter Salzsäure war das Amid in der Hitze löslich; ebenso in Kalilauge. Mit Eisenchlorid gab es eine dunkelrote Färbung.

Die im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab einen Stickstoffwert, der mit der Formel C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> eines Resorcindisulfamides gut übereinstimmte.

0.1828 g Subst.: 16.5 cm<sup>3</sup> N (21° C. und 750.5 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ber.: N 10.45;

gef.: N 10.35.

Um die Stellung der Substituenten in dem vorliegenden Resorcindisulfochlorid einwandfrei zu ermitteln, wurden 5 g der trockenen rohen Verbindung mit der zweieinhalbfachen Menge Phosphorpentachlorid verrieben und zwei Stunden am Ölbad bei 130 bis 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser ausgegossen, wobei das Reaktionsprodukt nach kurzer Zeit erstarrte.

Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin konnte das Produkt mit dem von Pollak und Wienerberger dargestellten 1,3-Dichlorbenzol 4,6-disulfochlorid durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (122 bis 123°) einwandfrei identifiziert werden. Eine Chlorbestimmung gab den für die Formel C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>S<sub>2</sub> berechneten Wert.

0.2008 g Subst.: 0.3340 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>S<sub>2</sub> ber.: Cl 41.23;

gef.: Cl 41.15.

Dem gefundenen Resorcindisulfochlorid kommt also, wie erwartet, die Stellung eines 1,3-Dioxybenzol 4,6-disulfochlorids zu.

2 g Resorcindisulfochlorid wurden im Nickeltiegel mit der vierfachen Gewichtsmenge Kalilauge verrieben und bei 250 bis 280° Innentemperatur zirka eine Stunde geschmolzen, wobei die anfangs dunkle Schmelze unter Gasentwicklung allmählich heller wurde. Die nach dem Erkalten und Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure beim Ausschütteln mit Äther erhaltene gelbe Lösung hinterließ, über Chlorcalcium getrocknet, beim Abdestillieren ein braunes Öl, das mit einem mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan die charakteristische rotviolette Reaktion des Phloroglucins gab. Durch Umlösen aus Wasser konnte das Öl zur Krystallisation gebracht werden. Die braun gefärbten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt von 212°, während käufliches reines Phloroglucin bei 218° schmilzt.

## II. Kupplungsversuche mit Resorcindisulfanilid.

Eine konzentrierte alkalische Lösung von 1.8 g reinem Resorcindisulfanilid wurde mit der einfach-, doppelt- und dreifach molaren Menge von diazotiertem *p*-Nitrilanilin unter den normalen Kupplungsbedingungen versetzt. Bei allen drei Kupplungsversuchen schied sich anscheinend ein und derselbe rote Farbstoff ab, der in Kalilauge beträchtlich löslich war und durch Säure wieder ausgefällt werden konnte. Die an sich schwierige Reinigung erfolgte am besten, indem der Farbstoff in Ligroin suspendiert und dann am Rückflußkühler langsam in der Hitze durch Zugabe von Aceton in Lösung gebracht wurde. Beim Abkühlen krystallisierte dann der Azofarbstoff in kleinen roten verfilzten Nadeln aus, die mit wenig Äther nachgewaschen wurden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren lag der konstante Schmelzpunkt schließlich bei 246 bis 247°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab Werte, die zwar mit den für die Formel  $C_{24}H_{19}O_8N_5S_2$  eines Monoazofarbstoffes berechneten nicht ganz gut übereinstimmten, jedoch an der Bildung einer derartigen Verbindung kaum einen Zweifel ließen.

2.881 mg Subst.: 0.288 cm<sup>3</sup> N (18° C. und 755 mm),

2.777 mg     >     : 0.277 cm<sup>3</sup> N (19.5° C. und 748 mm).

Monoazoverbindung  $C_{24}H_{19}O_8N_5S_2$  ber.: N 12.30;

Disazoverbindung  $C_{30}H_{22}O_{10}N_8S_2$  ber.: N 15.60;

gef.: N 11.65; 11.46.

Zum Zwecke des Vergleiches sollte ein Kupplungsversuch mit Dichlorbenzoldisulfanilid angestellt werden. Das für diesen Versuch notwendige Anilid wurde bereitet, indem 3 g reines Dichlorbenzoldisulfochlorid mit überschüssigem frisch destilliertem Anilin in ätherischer Lösung digeriert wurden. Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde der Äther abgedunstet und das Reaktionsgemisch in verdünnte Salzsäure eingetragen, wobei das Anilid ungelöst zurückblieb. Das Rohanilid wurde mehrmals aus



verdünntem Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den konstanten Schmelzpunkt bei  $235^{\circ}$ . In Aceton, Alkohol und Kalilauge war das Produkt leicht, in Wasser unlöslich. Eisenchlorid gab in alkoholischer Lösung keine Farbreaktion.

Die mit dieser Substanz ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab Werte, die mit der Formel  $C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2S_2$  eines 1,3-Dichlorbenzol 4,6-disulfanilids gut übereinstimmten.

0.1143 g Subst.:  $6.12 \text{ cm}^3 \text{ N}$  ( $18^{\circ} \text{ C.}$  und  $752 \text{ mm}$ ).

$C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2S_2$  ber.: N 6.13;

gef.: N 6.22.

Die mit diesem Anilid unter Anwendung von diazotiertem *p*-Nitranilin ausgeführten Kupplungsversuche verliefen negativ. Das Anilid konnte aus der Diazolösung unverändert wiedergewonnen und mittels Schmelzpunkt identifiziert werden.

### III. Darstellung des Resorcintrisulfochlorids und -trisulfanilids.

5 g pulverisiertes Resorcin wurden in 250 g Chlorsulfonsäure eingetragen und zwei Stunden am Ölbad bei  $110^{\circ}$  Außentemperatur erhitzt. Diese Temperatur und Reaktionsdauer erwies sich nach den verschiedenen Versuchen als die beste und mußte genau eingehalten werden, da sonst eine Einbuße an Ausbeute und Verunreinigung des entstandenen Sulfochlorides eintrat. Nach dem Abkühlen wurde die braune Lösung in einen genügenden Überschuß von konzentrierter Salzsäure ausgegossen, wobei sich das Trisulfochlorid im Gegensatz zum Disulfochlorid nicht am Boden absetzte, sondern auf der Oberfläche als Gallerte zusammenballte. Das Produkt wurde über Glaswolle abgesaugt und am Tonteller getrocknet. Die Ausbeute an trockenem Rohprodukt betrug etwa  $85\%$  der theoretisch berechneten. Das Produkt konnte auch direkt aus dem chlorsulfonsauren Reaktionsgemenge in Krystallen erhalten werden, wenn man die Lösung drei Tage in der Kälte stehen ließ. Dieses Sulfochlorid war in Äther leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich, in allen übrigen organischen indifferenten in Anwendung gebrachten Lösungsmitteln hingegen so gut wie unlöslich. Es wurde aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, wobei sich prächtige weiße Nadeln an der Gefäßwandung absetzten, die schließlich den konstanten Schmelzpunkt von  $168^{\circ}$  zeigten. In Wasser war die Verbindung unter Verseifung außerordentlich leicht löslich und zeigte in dieser Lösung ebenso wie in alkoholischer mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung.

Die im Vacuum zur Konstanz getrocknete Verbindung gab Analysenwerte, die auf die Formel  $C_6H_3O_8Cl_3S_3$  eines Resorcintrisulfochlorides gut stimmten.



0·0936 g Subst.:	0·0594 g CO <sub>2</sub> ,	0·0079 g H <sub>2</sub> O,
0·1467 g    >	: 0·0966 g CO <sub>2</sub> ,	0·0106 g H <sub>2</sub> O,
0·1316 g    >	: 0·1410 g AgCl,	
0·1021 g    >	: 0·1076 g AgCl,	
0·2001 g    >	: 0·3495 g BaSO <sub>4</sub>	(nach Asbóth).

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>S<sub>3</sub> ber.: C 17·75; H 0·75; Cl 26·23; S 23·72;

gef.: C 17·31, 17·96; H 0·94, 0·81; Cl 26·50, 26·07; S 23·99.

Auch das Trisulfochlorid verhält sich bei der Verseifung analog dem Disulfochlorid. Wie die nachfolgenden Bestimmungen erwiesen, war die Verseifungsgeschwindigkeit sogar anscheinend noch größer als beim Disulfochlorid, denn eine sofortige Titration mit Lauge zeigte, daß das Trisulfochlorid bereits quantitativ zur Säure verseift war.

1. 0·1416 g Subst. verbrauchten bei sofortiger Titration 4·46 cm<sup>3</sup> zirka 1/2 n KOH (1 cm<sup>3</sup> = 0·02653 g KOH). Nach zwölfstündigem Stehen war kein weiterer Verbrauch an Lauge zu konstatieren.

2. 0·1022 g Subst. verbrauchten nach dreistündigem Kochen am Rückflußkühler 3·21 cm<sup>3</sup> zirka 1/2 n KOH (1 cm<sup>3</sup> = 0·02653 g KOH).

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub> ber.: Verseifungszahl in KOH: 830;

gef.:           >           > KOH: 836, 833.

Auf Grund dieser Ergebnisse ist die Verbindung offenbar als 1,3-Dioxybenzol-2,4,6-trisulfochlorid aufzufassen.

Zur Stütze dieser Annahme wurde die Überführung in das Anilid analog wie bei dem Dioxybenzoldisulfochlorid vorgenommen. Obwohl das hiebei erhaltene Anilid in einem Alkoholwassergemisch schwer löslich war, fiel es beim Abkühlen dieser Lösung nicht mehr aus. Auch aus der in der Hitze bereiteten wässrigen Lösung schied sich beim Erkalten das Anilid nicht wieder aus. Die anderen organischen Lösungsmittel, von denen nur Aceton das Anilid leicht löste, führten auch nicht zu einem günstigen Ergebnis. Von einem Umfällen aus Kalilauge und Wasser wurde Abstand genommen, weil diese Operation nur unter großen Verlusten an Anilid vorgenommen werden konnte. Mit Eisenchlorid zeigte das Produkt eine tief rotbraune Reaktion. Die Analysen wurden mit dem Rohprodukt (Fp. 243°) ausgeführt, nachdem dieses wiederholt mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen worden war. Sie stimmten gut auf die Formel C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub> eines Resorcintrisulfanilids.

0·1170 g Subst.:	0·2162 g CO <sub>2</sub> ,	0·0380 g H <sub>2</sub> O,
0·2103 g    >	: 0·3864 g CO <sub>2</sub> ,	0·0744 g H <sub>2</sub> O,
0·1170 g    >	: 7·5 cm <sup>3</sup> N	(16° C. und 739 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub> ber.: C 50·05; H 3·68; N 7·30;

gef.: C 50·40, 50·11; H 3·63, 3·96; N 7·36.

Zur weiteren Charakterisierung des dargestellten Resorcintrisulfochlorides wurden 5 g dieses Chlorides mit der fünffachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid bei 130 bis 140° am absteigenden Kühler durch drei Stunden behandelt. Nach dem Abkühlen und Ausgießen in Eiswasser schied sich ein sirupartiges Produkt ab, welches mit Äther aufgenommen wurde. Beim Abdunsten der über Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung krystallisierte das Sulfochlorid meist schon in kleinen Nadeln aus. Aus 25 g Resorcintrisulfochlorid wurden 10 g Rohprodukt erhalten. Da das Produkt jedoch in Äther zu leicht löslich ist, kann es auf diesem Wege nicht ganz rein erhalten werden. Auch in den anderen organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, war die erhaltene Verbindung leicht löslich, weshalb die Reinigung sich äußerst schwierig gestaltete. Aus Ligroin, in dem der Körper schwer löslich war, krystallisierte er beim Abkühlen nur sehr träge und fiel beim Einengen der Lösung meist wieder als Öl aus. Am geeignetesten zur Reinigung erwies sich ein Gemisch von Benzol-Benzin. Ganz rein konnte die Verbindung durch Sublimation erhalten werden. Die auf diesem Wege gewonnenen weißen langen Nadeln schmolzen bei 175° und zeigten mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Reaktion.

Die Analysen wurden teilweise mit dem in sehr schlechter Ausbeute erhaltenen Sublimationsprodukte (a), teilweise mit den aus der ätherischen Lösung abgeschiedenen Krystallen (b) durchgeführt, die bei zirka 169 bis 170° schmolzen. Es zeigte sich, daß die Analysen beider Fraktionen mit der Formel  $C_6HO_4Cl_5S_2$  in gleich guter Übereinstimmung standen.

0·1050 g Subst. (b): 0·0758 g  $CO_2$ , 0·0051 g  $H_2O$ ,

0·1091 g    »    (b): 0·0781 g  $CO_2$ , 0·0059 g  $H_2O$ ,

5·517 mg    »    (a): 3·813 mg  $CO_2$ , 0·202 mg  $H_2O$ ,

3·236 mg    »    (a): 2·229 mg  $CO_2$ , 0·150 mg  $H_2O$ ,

0·1559 g    »    (b): 0·2931 g AgCl,

0·1300 g    »    (b): 0·2462 g AgCl, 0·1571 g  $BaSO_4$ .

$C_6HO_4Cl_5S_2$  ber.: C 19·02; H 0·27; Cl 46·85; S 16·95;

gef.: C 19·69, 19·52, 18·85, 18·79; H 0·54, 0·61, 0·41, 0·52;

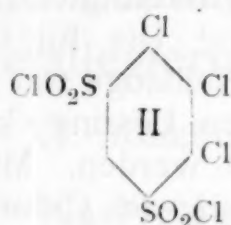
Cl 46·51, 46·85; S 16·60.

Auf Grund dieser Analysenergebnisse mußte angenommen werden, daß außer dem Ersatz der beiden Hydroxylgruppen durch Chlor auch eine der drei Sulfochloridgruppen des Resorcintrisulfochlorids eliminiert und durch Chlor ersetzt worden war.

Da die zwischen den beiden Hydroxylgruppen eingelagerte Sulfochloridgruppe die unstabilste sein dürfte, kann angenommen werden, daß das Chloratom an ihre Stelle getreten war. Auf Grund



dieser Überlegung dürfte demnach der Verbindung die Formel II eines 1-, 2-, 3-Trichlorbenzol-4, 6-disulfochlorids zukommen.



Um die Annahme des Austausches einer Sulfochloridgruppe gegen Chlor noch zu stützen, wurde aus dem bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhaltenen Produkte auch das Anilid hergestellt.

3 g des rohen Trichlorbenzoldisulfochlorides wurden mit überschüssigem Anilin versetzt und in der üblichen Weise durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure aufgearbeitet. Das entstandene Anilid schied sich als dickes schwarzes Öl ab und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Da es in Kalilauge leicht löslich und mit verdünnten Säuren unverändert wieder ausfällbar war, wurde es auf diesem Wege mehrere Male umgefällt und so in fester Form und einheitlich erhalten. Fp. 100 bis 110°.

Die mit diesem stark gefärbten Produkt ausgeführten Analysen ergaben Werte, die infolge der ungenügenden Reinigung zwar nicht schön stimmten, aber doch an der Formel eines 1, 2, 3-Trichlorbenzol-4, 6-disulfanilids  $C_{18}H_{13}O_4N_2Cl_3S_3$  kaum einen Zweifel ließen.

0·1024 g Subst.: 0·1620 g  $CO_2$ , 0·0173 g  $H_2O$ ,  
0·1976 g » : 0·1661 g AgCl.

Dichlorbenzoltrisulfanilid  $C_{24}H_{19}O_6N_3Cl_2S_3$  ber.: C 47·02; H 3·13; Cl 11·58;

Trichlorbenzoldisulfanilid  $C_{18}H_{13}O_4N_2Cl_3S_2$  » : C 43·94; H 2·66; Cl 21·64;  
gef.: C 43·15; H 1·89; Cl 20·79.

Auch das Resorcintrisulfochlorid wurde ähnlich wie das Disulfochlorid der Kalischmelze unterworfen. Bisher konnte als einziges Produkt dieser Reaktion Phloroglucin, wenn auch nur in Spuren durch die Fichtenspanreaktion, nachgewiesen werden.

#### IV. Über oxydierende und erschöpfend-chlorierende Einwirkung der Chlorsulfonsäure.

5 g Resorcin wurden in die vierzigfache Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure eingetragen und 25 Stunden auf eine Außentemperatur von 150 bis 160° erhitzt. Nach dieser Zeit war ein großer Teil der Säure abdestilliert und im Kolben deutlich ein krystallisiertes Produkt erkennbar, das teilweise aus dem Reaktionsgemenge an die Gefäßwand sublimierte. Beim Eingießen in Wasser blieben die Krystalle ungelöst, wodurch sie bequem von eventuell beigemengtem



Sulfochlorid getrennt werden konnten. Die unlöslichen glänzenden gelben Schuppen schmolzen bei zirka  $255^{\circ}$ , was auf ein durch Trichlorchinon (Fp.  $165^{\circ}$ ) verunreinigtes Tetrachlorchinon (Fp.  $270$  bis  $280^{\circ}$ ) hinzuweisen schien.<sup>1</sup> Die für Chloranil charakteristische rote Färbung bei Zusatz von Kalilauge trat dementsprechend ein. Aus der so erhaltenen alkalischen Lösung konnte Chloranilsäure mit verdünnten Säuren ausgefällt werden. Mit Wasserdampf war das Produkt flüchtig. Eine Trennung des Chloranils von der Beimengung konnte bisher nicht erzielt werden. Auch durch längere Einwirkungsdauer wurde kein reines Tetrachlorchinon erhalten, da sich bei dieser Abänderung der Versuchsbedingungen allmählich weiße Nadeln an der Kolbenwand abschieden, die sich als Perchlorbenzol erwiesen. Um namhafte Mengen der letztgenannten Verbindung zu erhalten, mußte jedoch die Reaktionsdauer ganz wesentlich verlängert werden.

5 g Resorcin wurden in 500 g Chlorsulfonsäure eingetragen und 110 Stunden auf  $160$  bis  $170^{\circ}$  erwärmt. Der Kolben mußte mit einem Uhrglas bedeckt sein, weil sonst gegen Ende der Reaktion mit der entweichenden Chlorsulfonsäure die weißen Nadeln des Reaktionsproduktes wegsublimierten. Nach Ablauf der angegebenen Zeit hinterblieb meist ein schmutziger Krystallbrei, der in Wasser ausgegossen wurde. Aus 96%igem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, schmolzen die prächtigen langen weißen Nadeln konstant bei  $228^{\circ}$ .<sup>2</sup> (Ausbeute 1 g.) Der Schmelzpunkt und die nach Carius ausgeführte Chlorbestimmung ließen an der Bildung von Hexachlorbenzol keinen Zweifel.

0.0762 g Subst.: 0.2303 g AgCl.

$C_6Cl_6$  ber.: Cl 74.71;

gef.: Cl 74.77.

<sup>1</sup> Graebe, A. 263, 19 (1891), beobachtete bereits bei mit Trichlorchinon verunreinigtem Chloranil auch einen ähnlichen Schmelzpunkt.

<sup>2</sup> Beilstein und Kuhlberg, A. 150, 310 (1869), geben korr.  $227.6^{\circ}$  an.

# Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

## XI. Mitteilung

### Die Elektrolyse von Na-Hg-Legierungen verschiedener Zusammensetzung

Von

Robert Kremann, Hans Krieghammer und Paul Gruber-Rehenburg

(Mit 17 Textfiguren)

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

Vorgelegt in der Sitzung vom 22. Oktober 1925

Das in den früheren Mitteilungen beschriebene Phänomen der Konzentrationsverschiebung bei der Elektrolyse geschmolzener Legierungen ist, wie ausgeführt, in bezug auf die Größe der Elektrolyseneffekte abhängig von der Stromdichte, dem Elektrodenabstand und der Zusammensetzung der Legierung.

Was sonst unter gleichen Versuchsbedingungen den Einfluß der Zusammensetzung der Legierung auf die Größe der Elektrolyseneffekte anlangt, so wird sowohl, wenn wir das beschriebene Phänomen als durch valenzchemische Ursachen bedingt ansehen, als auch, wenn wir es auf rein physikalische Ursachen zurückführen, falls keine Verbindung oder eine äquimolare Verbindung vorliegt, der Elektrolyseneffekt bei der 50 atomprozentigen Legierung ein Maximum aufweisen müssen.

Dieser Verlauf der Konzentrationseffektkurve wurde denn auch beobachtet bei den Blei-Quecksilber-<sup>1</sup>, Zinn-Quecksilber-<sup>1</sup>, den Blei-Zinn-<sup>2</sup>, Wismut-Zinn-<sup>2</sup>, den Zinn-Zink-<sup>3</sup> und den Zinn-Aluminium-<sup>4</sup> Legierungen. Doch verlaufen auch in diesen Fällen die Kurven beiderseits des der äquimolaren Zusammensetzung entsprechenden Maximums nicht immer ganz symmetrisch. Wenn wir an der Ansicht festhalten, daß das beschriebene Phänomen durch valenzchemische Ursachen bedingt oder zum mindesten beeinflusst wird, darf man annehmen, daß einer jeden Verbindung zweier Metalle ein ausgezeichneter Elektrolyseneffekt entspricht, der bei Überschuß der einen oder anderen Komponente seinem Werte nach vermindert wird. Bilden also zwei Metalle nur eine Verbindung, wird der

<sup>1</sup> Zeitschr. anorg. Chemie, 140, 183, 1924.

<sup>2</sup> » » » 140, 1, 1924.

<sup>3</sup> Monatshefte f. Chemie, 45, 379, 1925.

<sup>4</sup> » » » 45, 385, 1925.



Typus der Konzentrationseffektkurve vorliegen, der bei der Zusammensetzung der Verbindung ein Maximum aufweist.

Eine Abweichung von diesem einfachen Kurventypus wird jedoch zu beobachten sein, wenn mehrere Verbindungen vorliegen, sei es auch nur in flüssigem Zustande. Hierauf sind möglicherweise die oben erwähnten Assymetrieerscheinungen zurückzuführen.

Bilden aber zwei Metalle mehrere Verbindungen in festem Zustande, also in genügend hohen Grenzbeträgen auch in flüssigem Zustande, so wird für jede Verbindung eine Diskontinuität in der Konzentrationseffektkurve zu erwarten und bei genügend scharf ausgeprägtem Elektrolyseneffekt auch zu beobachten sein.

Zum Studium dieser Erscheinungen schien uns das Legierungspaar Natrium-Quecksilber in doppelter Hinsicht besonders geeignet.

Erstens gibt Natrium und Quecksilber nach dem Zustandsdiagramm von Schüller<sup>1</sup> sieben Verbindungen der Zusammensetzung:  $\text{NaHg}_4$ ,  $\text{NaHg}_2$ ,  $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ ,  $\text{NaHg}$ ,  $\text{Na}_3\text{Hg}_2$ ,  $\text{Na}_5\text{Hg}_2$  und  $\text{Na}_3\text{Hg}$ .

Zum zweiten hatte sich ergeben, daß geschmolzene Legierungen von Na und Hg mit 22 bis 33 Gewichtsprozent Na bei der Elektrolyse keine erheblichen technischen Schwierigkeiten bereiteten und unter geeigneten Versuchsbedingungen Elektrolyseneffekte bis gegen 13% in dem Sinne geben, daß Natrium an der Kathode, Quecksilber an der Anode sich anreichert.

Für eine Legierung mit zirka 33% Na wurde bei einem Elektrodenabstand von 30 cm und einer Stromdichte von 6 Amp./mm<sup>2</sup> der maximale Elektrolyseneffekt von 13% erreicht.

Mit sinkender Rohrlänge nimmt der Elektrolyseneffekt ab und beträgt bei 6 Amp./mm<sup>2</sup> Stromdichte rund:

Rohrlänge	Elektrolyseneffekt
10.....	4%
20.....	9
30.....	13

Der Plan vorliegender Arbeit war nun der, die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte bei konstanter Stromdichte von 6 Amp./mm<sup>2</sup> und bestimmtem Elektrodenabstand (Rohrlänge) von der Zusammensetzung der Natriumamalgame über ein möglichst großes Mischungsgebiet zu studieren.

Diese Aufgabe ließ sich jedoch aus ff. Gründen nicht streng durchführen. Bei den Legierungen des Intervalles 3 bis 6 Gewichtsprozent Na, d. i. von 21·2 bis 35·7 Atomprozent Na, denen die Verbindungen  $\text{NaHg}_4$  und  $\text{NaHg}_2$  als Bodenkörper entsprechen, weisen die Kurven der Änderung der Zusammensetzung des elektrolysierten Amalgams vom Kathoden- gegen den Anodenteil einen

<sup>1</sup> Zeitschr. anorg. Chemie, 40, 789, 1914.

<sup>2</sup> IV. Mitt. d. Folge Monatshefte f. Chemie, 45, 157, 1924.



abnormen Verlauf auf, indem sie — auch bei Berücksichtigung von Fehlern — nicht stetig vom Anoden- zum Kathodenende steigend oder fallend verlaufen. Alle Kurven verlaufen vielmehr im großen ganzen so, daß gegen die beiden Elektroden der Natriumgehalt größer ist, als in der Mitte des Rohres.

Da bei der Krystallisation eines nicht elektrolysierten Fadens Legierungen dieser Zusammensetzung ganz homogen durch die ganze Fadenlänge krystallisieren, wie ein gesondert angestellter Versuch ergab, läßt sich als Ursache dieses abnormen Verlaufes eine Art Saigerungerscheinung, die den Legierungen dieses Mischungsgebietes charakteristisch wäre, wie zuerst vermutet wurde, nicht ansehen. Es steht jedenfalls fest, daß erst durch die Elektrolyse dieser Vorgang bedingt wird. Möglicherweise kann die Ausbildung von Mittelleitern den normalen Verlauf stören. Denn es läßt sich die Elektrolyse nur bei Temperaturen bis zirka 250° C. durchführen, bei denen diese, beziehungsweise nahe zusammengesetzte Legierungen nicht vollends geschmolzen waren, weil bei höheren, aus den in den früheren, namentlich der IV. und V. Mitteilung erwähnten Gründen, es stets zu Rohrbrüchen kommt. Möglicherweise handelt es sich hier um ein Umschlagsgebiet der Wanderungsrichtung bei den Komponenten, da in verdünnten Amalgamen nach Lewis, Adams und Lanmann (Journ. Amer. Chem. Soc., 37, 2656, 1925) Natrium zur Anode, Quecksilber nach der Kathode sich verschieben soll.

Im folgenden Gebiet von 10 bis 20 Gewichtsprozent Na verlaufen die Zusammensetzungskurven so, wie dies in anderen Fällen zum Teil auch beobachtet worden war, daß — bis auf gewisse innerhalb der Fehlergrenze liegende Unstetigkeiten — eine geringe Konzentrationsänderung auf der einen, eine stärkere auf der anderen Seite des Rohres, in Erscheinung tritt. Dieser Verlauf entsprach gewissermaßen einem Übergangstyp zwischen den oben geschilderten abnormen Kurven des Bereiches von 3 bis 6% Na und dem normalen Kurvenverlauf, wie er im Gebiete von 20 bis 30 Gewichtsprozent Na beobachtet wurde. Hier stimmen die beobachteten Elektrolyseeffekte auch gut überein mit den früheren Beobachtungen von R. Kremann, Kienzel und Müller.<sup>1</sup>

### I. Experimenteller Teil.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter einer Paraffinölschicht und mehrmaliges Umschmelzen zwecks Homogenisierung dargestellt. Als Elektrolysegefäße dienten Glaskapillare von zirka 26 bis 15 cm Länge, die an den Enden 2 bis 3 cm hoch rechtwinkelig aufgebogen waren, zwecks Erleichterung des Einziehens der Legierung und zur Verhinderung des Ausrinnens während der Elektrolyse. Das Einziehen der

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie, 45, 157, 176.

Typus der Konzentrationseffektkurve vorliegen, der bei der Zusammensetzung der Verbindung ein Maximum aufweist.

Eine Abweichung von diesem einfachen Kurventypus wird jedoch zu beobachten sein, wenn mehrere Verbindungen vorliegen, sei es auch nur in flüssigem Zustande. Hierauf sind möglicherweise die oben erwähnten Assymetrieerscheinungen zurückzuführen.

Bilden aber zwei Metalle mehrere Verbindungen in festem Zustande, also in genügend hohen Grenzbeträgen auch in flüssigem Zustande, so wird für jede Verbindung eine Diskontinuität in der Konzentrationseffektkurve zu erwarten und bei genügend scharf ausgeprägtem Elektrolyseneffekt auch zu beobachten sein.

Zum Studium dieser Erscheinungen schien uns das Legierungspaar Natrium-Quecksilber in doppelter Hinsicht besonders geeignet.

Erstens gibt Natrium und Quecksilber nach dem Zustandsdiagramm von Schüller<sup>1</sup> sieben Verbindungen der Zusammensetzung:  $\text{NaHg}_4$ ,  $\text{NaHg}_2$ ,  $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ ,  $\text{NaHg}$ ,  $\text{Na}_3\text{Hg}_2$ ,  $\text{Na}_5\text{Hg}_2$  und  $\text{Na}_3\text{Hg}$ .

Zum zweiten hatte sich ergeben, daß geschmolzene Legierungen von Na und Hg mit 22 bis 33 Gewichtsprozent Na bei der Elektrolyse keine erheblichen technischen Schwierigkeiten bereiteten und unter geeigneten Versuchsbedingungen Elektrolyseneffekte bis gegen 13% in dem Sinne geben, daß Natrium an der Kathode, Quecksilber an der Anode sich anreichert.

Für eine Legierung mit zirka 33% Na wurde bei einem Elektrodenabstand von 30 cm und einer Stromdichte von 6 Amp./mm<sup>2</sup> der maximale Elektrolyseneffekt von 13% erreicht.

Mit sinkender Rohrlänge nimmt der Elektrolyseneffekt ab und beträgt bei 6 Amp./mm<sup>2</sup> Stromdichte rund:

Rohrlänge	Elektrolyseneffekt
10.....	4%
20.....	9
30.....	13

Der Plan vorliegender Arbeit war nun der, die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte bei konstanter Stromdichte von 6 Amp./mm<sup>2</sup> und bestimmtem Elektrodenabstand (Rohrlänge) von der Zusammensetzung der Natriumamalgame über ein möglichst großes Mischungsgebiet zu studieren.

Diese Aufgabe ließ sich jedoch aus ff. Gründen nicht streng durchführen. Bei den Legierungen des Intervalles 3 bis 6 Gewichtsprozent Na, d. i. von 21·2 bis 35·7 Atomprozent Na, denen die Verbindungen  $\text{NaHg}_4$  und  $\text{NaHg}_2$  als Bodenkörper entsprechen, weisen die Kurven der Änderung der Zusammensetzung des elektrolysierten Amalgams vom Kathoden- gegen den Anodenteil einen

<sup>1</sup> Zeitschr. anorg. Chemie, 40, 789, 1914.

<sup>2</sup> IV. Mitt. d. Folge Monatshefte f. Chemie, 45, 157, 1924.



abnormen Verlauf auf, indem sie — auch bei Berücksichtigung von Fehlern — nicht stetig vom Anoden- zum Kathodenende steigend oder fallend verlaufen. Alle Kurven verlaufen vielmehr im großen ganzen so, daß gegen die beiden Elektroden der Natriumgehalt größer ist, als in der Mitte des Rohres.

Da bei der Krystallisation eines nicht elektrolysierten Fadens Legierungen dieser Zusammensetzung ganz homogen durch die ganze Fadenlänge krystallisieren, wie ein gesondert angestellter Versuch ergab, läßt sich als Ursache dieses abnormen Verlaufes eine Art Saigerungerscheinung, die den Legierungen dieses Mischungsgebietes charakteristisch wäre, wie zuerst vermutet wurde, nicht ansehen. Es steht jedenfalls fest, daß erst durch die Elektrolyse dieser Vorgang bedingt wird. Möglicherweise kann die Ausbildung von Mittleitern den normalen Verlauf stören. Denn es läßt sich die Elektrolyse nur bei Temperaturen bis zirka 250° C. durchführen, bei denen diese, beziehungsweise nahe zusammengesetzte Legierungen nicht vollends geschmolzen waren, weil bei höheren, aus den in den früheren, namentlich der IV. und V. Mitteilung erwähnten Gründen, es stets zu Rohrbrüchen kommt. Möglicherweise handelt es sich hier um ein Umschlagsgebiet der Wanderungsrichtung bei den Komponenten, da in verdünnten Amalgamen nach Lewis, Adams und Lanmann (Journ. Amer. Chem. Soc., 37, 2656, 1925) Natrium zur Anode, Quecksilber nach der Kathode sich verschieben soll.

Im folgenden Gebiet von 10 bis 20 Gewichtsprozent Na verlaufen die Zusammensetzungskurven so, wie dies in anderen Fällen zum Teil auch beobachtet worden war, daß — bis auf gewisse innerhalb der Fehlergrenze liegende Unstetigkeiten — eine geringe Konzentrationsänderung auf der einen, eine stärkere auf der anderen Seite des Rohres, in Erscheinung tritt. Dieser Verlauf entsprach gewissermaßen einem Übergangstyp zwischen den oben geschilderten abnormen Kurven des Bereiches von 3 bis 6% Na und dem normalen Kurvenverlauf, wie er im Gebiete von 20 bis 30 Gewichtsprozent Na beobachtet wurde. Hier stimmen die beobachteten Elektrolyseeffekte auch gut überein mit den früheren Beobachtungen von R. Kremann, Kienzel und Müller.<sup>1</sup>

## I. Experimenteller Teil.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter einer Paraffinölschicht und mehrmaliges Umschmelzen zwecks Homogenisierung dargestellt. Als Elektrolysegefäße dienten Glaskapillare von zirka 26 bis 15 cm Länge, die an den Enden 2 bis 3 cm hoch rechtwinkelig aufgebogen waren, zwecks Erleichterung des Einziehens der Legierung und zur Verhinderung des Ausrinnens während der Elektrolyse. Das Einziehen der

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie, 45, 157, 176.



Legierung geschah in der Weise, daß die über dem Schmelzpunkt der Legierung erhitzte Kapillare mit dem einen abgebogenen Ende an den Boden eines die einzuziehende geschmolzene Legierung enthaltenden Tiegels eingeführt wird und die Legierung nun solange eingesaugt und wieder ausgeblasen wird, bis ein kompakter blasenloser Faden die Kapillare erfüllt. Ist die Legierung in der Kapillare erstarrt, werden noch rasch die abgebogenen Enden erwärmt und die Stromzuführungsdrähte in die an dieser Stelle flüssigen Legierung tunlichst luftdicht eingepaßt.

Die mit der Legierung gefüllte Kapillare wurde nun in einem elektrischen Widerstandsofen, teils auch durch die Joulewärme, beim Stromdurchgang auf Temperaturen gebracht, die genügend hoch über dem Schmelzpunkt der betreffenden Legierung lagen. Doch war hier insofern eine Grenze gesetzt, als die Temperatur eine gewisse Höhe nicht überschreiten darf, da die hiedurch verursachte Quecksilberdampfbildung eine Trennung des Fadens, sodann Lichtbogenbildung und ein oft unter Explosionserscheinungen erfolgendes Durchbrennen des Kapillarfadens zur Folge hat, womit die Durchführung der Elektrolyse unmöglich wird. Sofort nach beendeter Elektrolyse wird die Kapillare so schnell wie möglich im Wasser abgekühlt und in 8 bis 10 Teilstücke vom Anodenende bis zum Kathodenende zerschnitten. Die Mittelstücke werden etwas größer gewählt, die Endstücke kleiner, jedoch nicht unter 10 mm.

Gleich nach dem Zerschneiden der Kapillare müssen die Teilstückenden durch Paraffin isoliert und die Stücke in einem Exsikator aufbewahrt werden. Vor der Wägung wird das Paraffin entfernt — die Teilstücke gereinigt und gewogen, in schon vorbereitete Titrierbecher — mit 0·1 norm. Salzsäure beschickt — geworfen, mit Natronlauge zurücktriiert und dann die leeren, getrockneten Glaskapillarstücke zurückgewogen. Rasche Durchführung aller dieser Operationen ist die Vorbedingung für exakte Resultate.

Die Brauchbarkeit der geschilderten Arbeitsweise zeigt Versuch XVIII (s. Tab. I und Fig. 1), bei dem ein nicht elektrolysierter Faden unelektrolysiert in der geschilderten Weise stückweise analysiert wurde. Man sieht, er ergibt sich in seiner ganzen Länge von gleicher Zusammensetzung.

Wir lassen nun die tabellarische und graphische Wiedergabe der Versuchsergebnisse folgen.

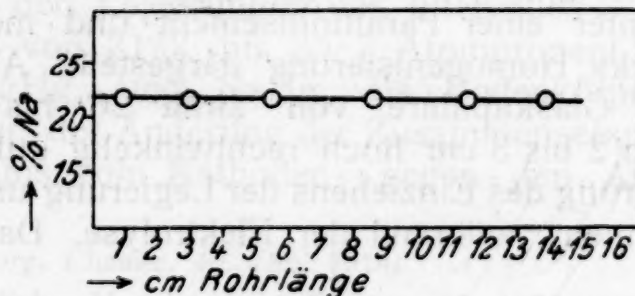


Fig. 1.

Tabelle I (Versuch XVIII).

Nicht der Elektrolyse unterworfen. Prüfung auf die Homogenität der eingezogenen Legierung und auf Fehler der Analysenmethode.

Zusammensetzung: 21·9 Gewichtsprozent Na = 70·9 Atomprocente Na.

Rohrlänge 14·85 cm. — Querschnitt der Kapillare 1·8 mm. Temperatur des Ofens 180° C. — Dauer der Erwärmung 18 Stunden.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in cm .....	1·80	2·20	3·00	3·00	2·90	1·95
Menge d. Legierung.	0·2004	0·2393	0·3350	0·2128	0·3050	0·1982
Gewichtsprozent Na.	21·85	21·89	22·05	21·85	21·76	21·76

Tabelle II (Versuch II).

Zusammensetzung: 26·6 Atomprocente Na = 4·0 Gewichtsprocente Na.

Rohrlänge 15·89 cm. Stromdichte 6 Amp./mm<sup>2</sup>. — Dauer der Elektrolyse 6 Stunden. Temperatur des Ofens 350° C.

Teilstück .....	1	2	3	4	5
Länge in cm .....	2·1	2·6	6·2	2·64	2·44
Menge d. Legierung.	0·3980	0·503	0·978	0·485	0·442
Gewichtsprozent Na.	4·05	5·2	4·11	0·05	5·83

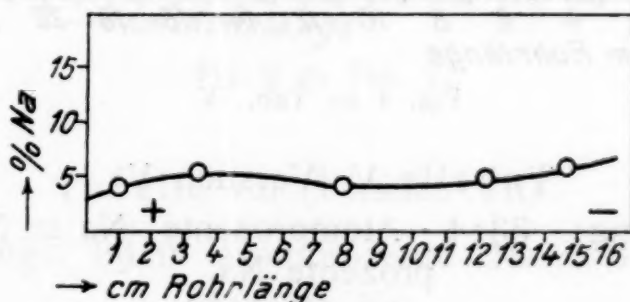


Fig. 2 zu Tab. II.

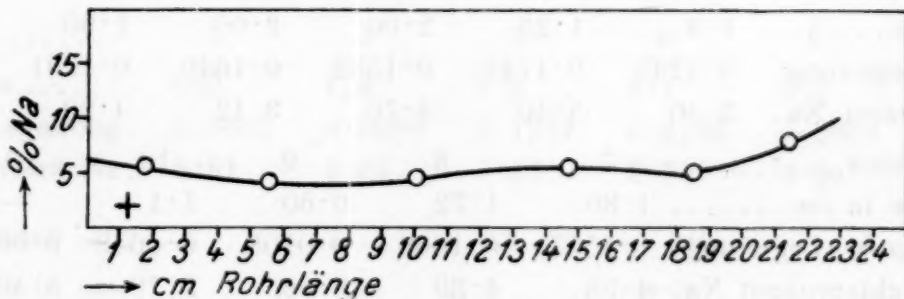


Fig. 3 zu Tab. III.

Tabelle III (Versuch III).

Zusammensetzung: 29·1 Atomprocente Na = 4·5 Gewichtsprocente Na.

Rohrlänge 22·84 cm. — Stromdichte 6 Amp./mm<sup>2</sup>. — Dauer der Elektrolyse 3 Stunden. — Temperatur des Ofens 350° C. — Querschnitt 0·75 mm<sup>2</sup>. — Stromstärke 4·5 Amp.

Teilstück .....	1	2	3	4	5 <sup>1</sup>	6
Länge in cm .....	3·54	3·98	4·84	4·48	3·12	2·88
Menge d. Legierung.	0·2448	0·2826	0·3370	0·2744	0·1813	0·1744
Gewichtsprozent Na.	5·83	4·2	4·56	5·36	4·9	7·88

<sup>1</sup> An dieser Stelle wurde die mißglückte Titration durch Rückwage des zurückbleibenden Hg ersetzt.

Tabelle IV (Versuch IV).

Zusammensetzung: 29·2 Atomprocente Na = 4·7 Gewichtsprocente Na.

Rohrlänge 23·2 cm. — Stromdichte 6 Amp./mm<sup>2</sup>. — Dauer der Elektrolyse 8 Stunden. — Temperatur des Ofens 200°.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6	7
Länge in cm .....	1·95	2·87	5·33	4·18	3·91	2·846	2·08
Menge d. Legierung.	0·093	0·172	0·260	0·237	0·223	0·157	0·108
Gewichtsprozent Na.	9·28	4·37	4·33	4·57	4·85	5·8	8·21

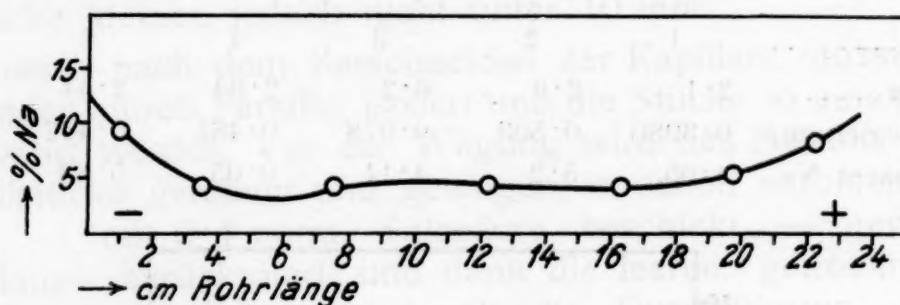


Fig. 4 zu Tab. IV.

Tabelle V (Versuch V).

Zusammensetzung: 33·4 Atomprocente Na = 5·5 Gewichtsprocente Na.

Rohrlänge 15·75 cm. — Stromdichte 6 Amp./mm<sup>2</sup>. — Dauer der Elektrolyse 8 Stunden. — Temperatur des Ofens 125° C.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in cm .....	1·4	1·25	2·00	2·00	1·90	1·98
Menge d. Legierung.	0·1233	0·1146	0·1532	0·1646	0·1791	0·1722
Gewichtsprozent Na.	5·46	5·40	4·76	3·12	4·29	4·90
Teilstück .....	7	8	9	10	A <sup>1</sup>	
Länge in cm .....	1·80	1·72	0·60	1·1	—	
Menge d. Legierung.	0·1577	0·1668	0·0708	0·0648	0·0889	
Gewichtsprozent Na.	4·58	4·39	8·96	9·79	5·46	

<sup>1</sup> A = Anfangsanalyse in einem nicht elektrolysierten Stück.



Tabelle VI (Versuch VI).

Zusammensetzung: 33·4 Atomprocente Na = 5·5 Gewichtsprocente Na.

Rohrlänge 13·46 cm. — Stromdichte 6 Amp./mm<sup>2</sup>. — Dauer der Elektrolyse 22 Stunden. — Temperatur des Ofens 110° C.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6	7
Länge in cm .....	1·20	1·85	3·19	2·60	2·00	1·65	0·97
Menge d. Legierung.	0·0974	0·1400	0·2594	0·2274	0·1607	0·1332	0·1027
Gewichtsprozent Na.	6·56	4·96	3·16	3·51	4·50	9·67	6·25

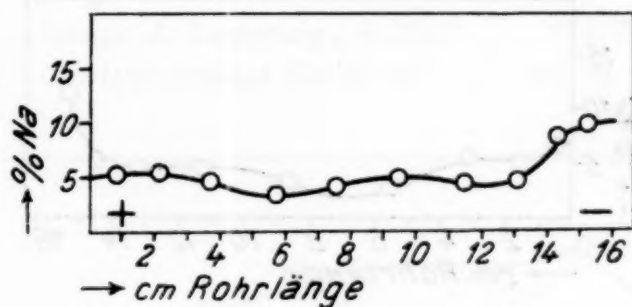


Fig. 5 zu Tab. V.

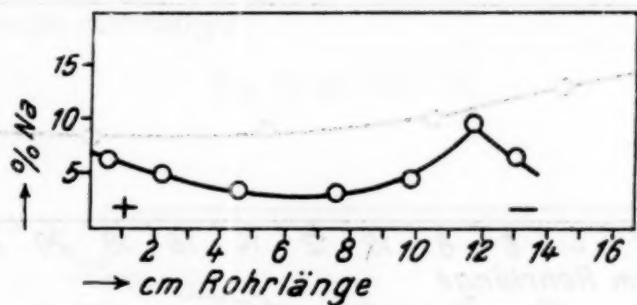


Fig. 6 zu Tab. VI.

Tabelle VII (Versuch VII).

Zusammensetzung: 36·9 Atomprocente Na = 6·3 Gewichtsprocente Na.

Rohrlänge 15·5 cm. — Stromdichte 6 Amp./mm<sup>2</sup>. — Dauer der Elektrolyse 8 Stunden. — Temperatur des Ofens 170° C.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in cm .....	0·9	1·4	1·8	3·1	3·5	1·8
Menge d. Legierung.	0·0635	0·0880	0·1212	0·2195	0·2694	0·1247
Gewichtsprozent Na.	6·81	5·04	5·33	2·70	3·34	4·61

Teilstück .....	7	8	9	A
Länge in cm .....	1·6	1·1	0·3	—
Menge d. Legierung.	0·1154	0·0940	0·0325	0·444
Gewichtsprozent Na.	4·72	5·09	11·18	6·29

## Tabelle VIII (Versuch VIII).

Zusammensetzung: 58·0 Atomprocente Na = 13·7 Gewichtsprocente Na.

Rohrlänge 23·59 cm. — Stromdichte 6 Amp./mm<sup>2</sup>. — Dauer der Elektrolyse 6 Stunden. — Temperatur des Ofens zirka 200°. — Effekt zirka 60%.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6	A
Länge in cm .....	2·72	3·6	5·06	5·29	3·74	3·12	—
Menge d. Legierung.	0·277	0·329	0·630	0·684	0·487	0·407	0·352
Gewichtsprozent Na.	19·1	17·5	14·4	13·2	12·85	13·2	13·69

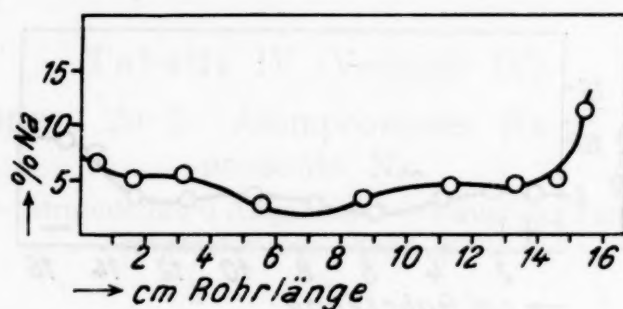


Fig. 7 zu Tab. VII.

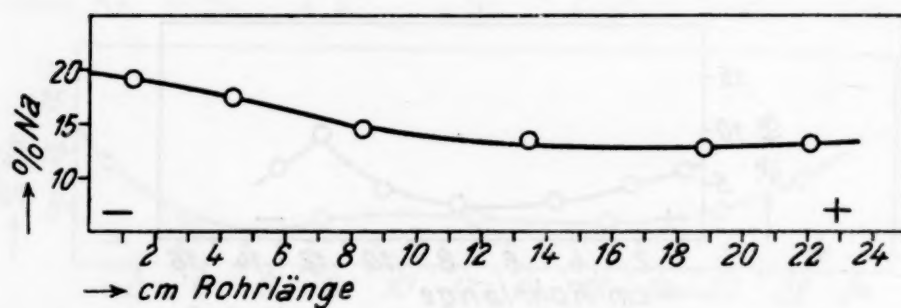


Fig. 8 zu Tab. VIII.

## Tabelle IX (Versuch X).

Zusammensetzung: 65·8 Atomprocente Na = 17·8 Gewichtsprocente Na.

Rohrlänge 22·68 cm. — Stromdichte 6 Amp./mm<sup>2</sup>. — Dauer der Elektrolyse 6 Stunden. — Temperatur des Ofens zirka 200°. — Effekt zirka 70%.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in cm .....	2·5	2·87	3·64	4·22	4·09	2·83
Menge d. Legierung.	0·0910	0·1070	0·1235	0·1360	0·1180	0·0925
Gewichtsprozent Na.	14·95	14·50	15·80	19·10	19·50	21·70

Teilstück .....	7	A
Länge in cm .....	2·53	—
Menge d. Legierung.	0·0615	0·1505
Gewichtsprozent Na.	15·90	17·8

Tabelle X (Versuch XIII).

Zusammensetzung: 71·6 Atomprocente Na = 22·5 Gewichtsprocente Na.

Rohrlänge 16·10 cm. — Stromdichte 6·6 Amp./mm<sup>2</sup>. — Dauer der Elektrolyse 6 Stunden. — Temperatur des Ofens 100° C. (eigene Erwärmung). — Effekt zirka 4·50%.

Teilstück .....	1	2	3	4	5
Länge in cm .....	1·6	1·45	3·18	3·4	2·57
Menge d. Legierung.	0·1263	0·1684	0·3635	0·4090	0·2939
Gewichtsprozent Na.	23·71	22·45	21·23	20·66	20·39

Teilstück .....	6	7
Länge in cm .....	2·3	1·60
Menge d. Legierung.	0·2822	0·1760
Gewichtsprozent Na.	20·45	19·16

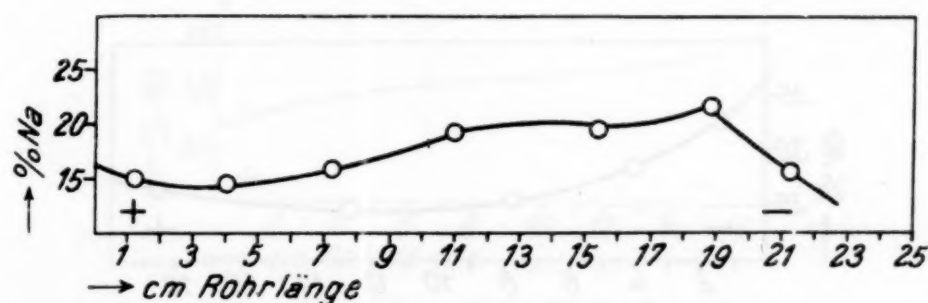


Fig. 9 zu Tab. IX.

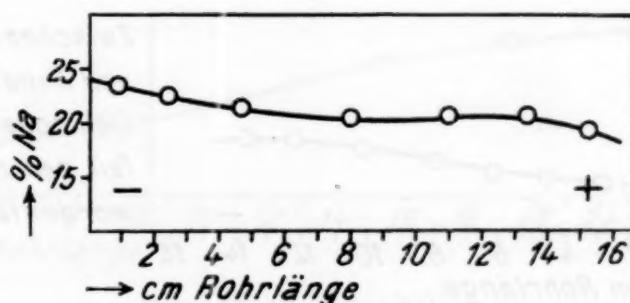


Fig. 10 zu Tab. X.

Tabelle XI (Versuch XV).

Zusammensetzung: 74·5 Atomprocente Na = 25·2 Gewichtsprocente Na.

Rohrlänge 19·85 cm. — Stromdichte 6 Amp./mm<sup>2</sup>. — Dauer der Elektrolyse 6 Stunden. — Temperatur des Ofens 190° C. — Effekt zirka 7%.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in cm .....	2·76	2·66	4·50	5·46	1·77	2·7
Menge d. Legierung.	0·187	0·204	0·319	0·413	0·518	0·778
Gewichtsprozent Na.	32·4	28·5	25·8	24·7	—	26·61



Tabelle XII (Versuch XIV).

Zusammensetzung: 75·5 Atomprocente Na = 26·2 Gewichtsprocente Na.

Rohrlänge 14·64 cm. — Stromdichte 6 Amp./mm<sup>2</sup>. — Dauer der Elektrolyse 4 Stunden. — Temperatur des Ofens 100° C. — Effekt zirka 4·50%.

Teilstück .....	1	2	3	4 .....	5
Länge in cm .....	1·70	1·85	1·43	1·90 .....	2·43
Menge d. Legierung.	0·0700	0·0710	0·054	0·0752	0·0940
Gewichtsprozent Na.	24·41	24·94	25·56	26·46	27·33

Teilstück .....	6 .....	7	A
Länge in cm .....	1·78 .....	1·55	—
Menge d. Legierung.	0·0602	0·0452	0·0625
Gewichtsprozent Na.	28·27	28·65	26·18

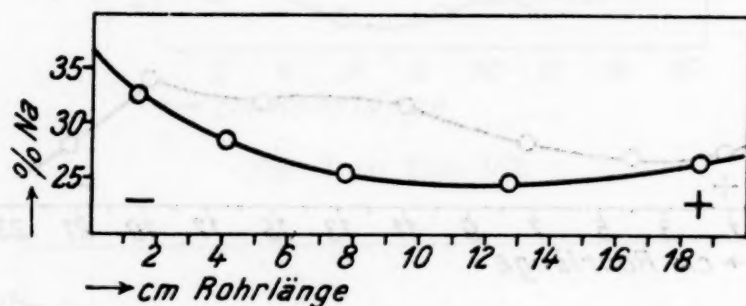


Fig. 11 zu Tab. XI.

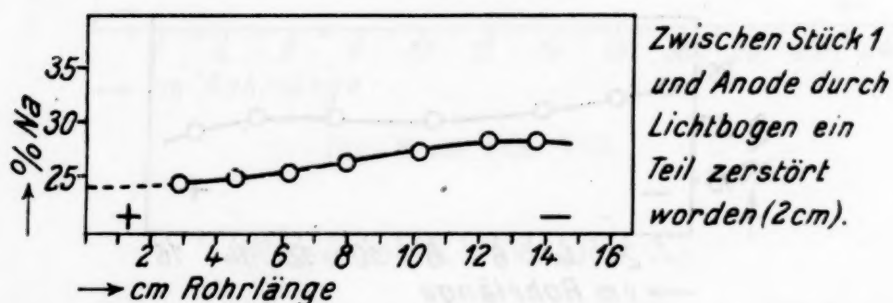


Fig. 12 zu Tab. XII.

Tabelle XIII (Versuch XVI).

Zusammensetzung: 79·0 Atomprocente Na = 30·2 Gewichtsprocente Na.

Rohrlänge 15·55 cm. — Stromdichte 6 Amp./mm<sup>2</sup>. — Dauer der Elektrolyse 6 Stunden. — Temperatur des Ofens 340° C. — Effekt zirka 5·50%.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6	7
Länge in cm .....	1·78	2·04	2·74	2·58	2·00	2·36	2·00
Menge d. Legierung.	0·055	—	—	—	0·452	0·033	0·015
Gewichtsprozent Na.	27·8	—	—	—	31·4	—	33·3

Tabelle XIV (Versuch XVII).

Zusammensetzung: 79.5 Atomprocente Na = 30.4 Gewichtsprocente Na.

Rohrlänge 26.55 cm. — Stromdichte 6 Amp./mm<sup>2</sup>. — Dauer der Elektrolyse 10 Stunden. — Temperatur des Ofens zirka 200°. — Effekt zirka 120/0.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in cm .....	2.015	2.97	4.00	4.07	4.33	4.02
Menge d. Legierung.	0.0825	0.1295	0.1642	0.1565	0.1470	0.1255
Gewichtsprozent Na.	24.60	24.90	26.90	29.10	32.20	34.33

Teilstück .....	7	8	A
Länge in cm .....	3.15	2.00	—
Menge d. Legierung.	0.0920	0.0430	0.1860
Gewichtsprozent Na.	35.53	36.80	30.40

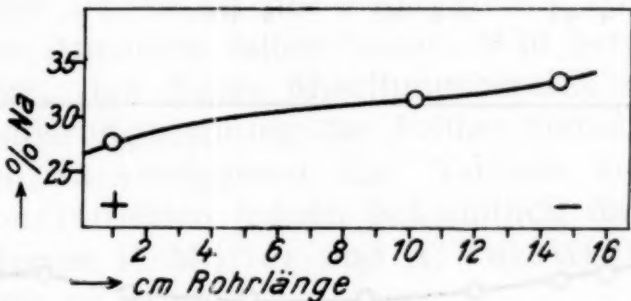


Fig. 13 zu Tab. XIII.

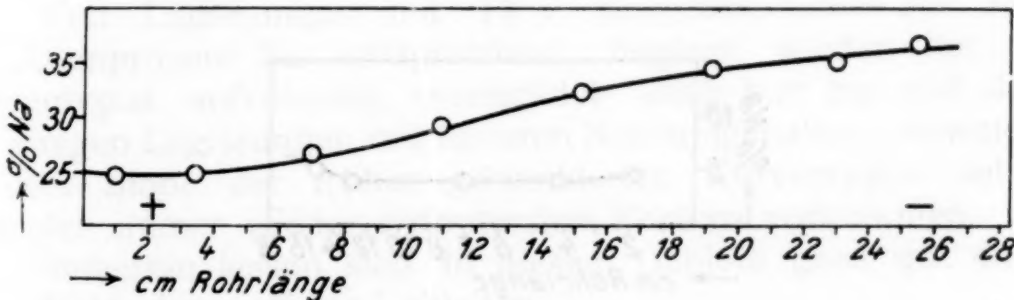


Fig. 14 zu Tab. XIV.

Tabelle XV (Versuch XX).

Nach der Elektrolyse 14 Tage lagern gelassen. Diffussionsversuch.

Zusammensetzung: 5.8 Gewichtsprocente Na = 34.8 Atomprocente Na.

Rohrlänge 22.1 cm. — Stromdichte 7.9 Amp./mm<sup>2</sup>. — Dauer der Elektrolyse 4 1/2 Stunden.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in cm .....	1.10	1.28	1.74	2.91	3.71	3.70
Menge d. Legierung.	0.1558	0.1740	0.2391	0.4036	0.5255	0.5162
Gewichtsprozent Na.	5.29	4.71	4.01	3.04	2.68	2.70

Zu Tab. XV.

Teilstück .....	7	8	9	10	A
Länge in <i>cm</i> .....	3.59	1.57	1.42	1.08	—
Menge d. Legierung.	0.5029	0.1624	0.1905	0.1345	0.1331
Gewichtsprozent Na.	2.73	4.88	4.50	5.75	5.79

Tabelle XVI (Versuch XXI).

Nicht der Elektrolyse unterworfen.

Zusammensetzung: 4.2 Gewichtsprocente Na.

Rohrlänge 16 *cm*. — Dauer des Versuches 18 Stunden. — Temperatur 250° C.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in <i>cm</i> .....	1.7	2.3	3.0	2.8	2.4	2.5
Menge d. Legierung.	0.1200	0.1796	0.2398	—	0.1796	0.1240
Gewichtsprozent Na.	4.41	4.40	4.10	—	4.23	5.21

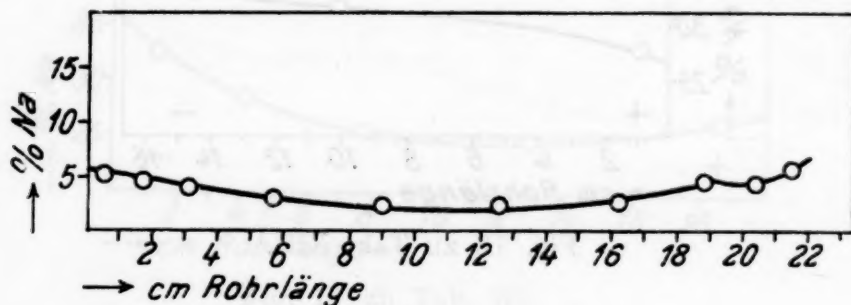


Fig. 15 zu Tab. XV.

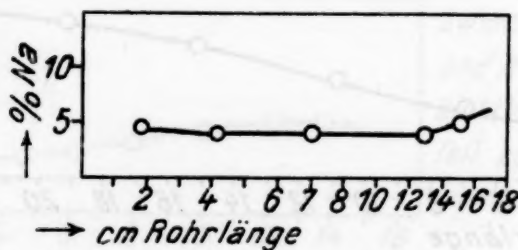


Fig. 16 zu Tab. XVI.

Aus den in den Tabellen II bis VII niedergelegten und in den Figuren 2 bis 7 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen geht hervor, daß bei Legierungen von zirka 4 bis 6 Gewichtsprozent Na, d. i. von 26.6 bis 35.70 Atomprozent Na nach der Elektrolyse nicht eine Anreicherung des einen Metalles an der einen, des anderen Metalles an der anderen Elektrode stattfindet, sondern, abgesehen von einzelnen Fehlwerten, der Typus der Kurven, welche die Konzentrationsänderung unter dem Einflusse der Elektrolyse wiedergeben, so ist, als ob das Natrium sich an beiden Elektroden angereichert hätte.

Es war zunächst daran zu denken, daß bei der notwendigerweise öfters tiefer liegenden Versuchstemperatur feste Anteile der



Legierung vorhanden sind oder infolge der Konzentrationsverschiebung sich ausscheiden, die zum Teile auch als Mittelleiter wirkend, den normalen Kurvenverlauf in angegebener Weise ändern. Die Temperatur mußte deshalb tunlichst tief gewählt werden, weil sonst das Zerreißen des Legierungfadens (Springen der Rohre) zu häufig wird. Da aber bei einzelnen gelungenen Versuchen mit so hoher Temperatur ( $350^{\circ}\text{C.}$ ), daß Legierungen jeder Konzentration noch flüssig sein mußten, der gleiche Kurventypus beobachtet wurde, scheint diese Deutung unwahrscheinlich. Man konnte nun daran denken, daß Legierungen dieses Mischungsgebietes beim Erstarren zu einer Art Saigerungerscheinungen neigen, so daß an den Rohrenden die natriumreicheren Anteile sich anreichern. Da aber, wie der Versuch in Tab. XVI (Fig. 16) zeigt, ohne Elektrolyse eine Legierung der Zusammensetzung dieses Mischungsgebietes an den Kapillarenden keine Anreicherung von Natrium zeigt oder nur in ganz geringem, innerhalb der Fehlergrenze fallendem Maße, muß man auch diese Annahme fallen lassen. Wie bereits oben erwähnt, wäre es denkbar, daß dieses Mischungsgebiet einem Umschlagsgebiet der Wanderungsrichtung der beiden Metalle entspricht, da in den verdünnten Na-Amalgamen das Natrium zur Anode wandern soll, in den konzentrierten jedoch bekanntlich das Umgekehrte der Fall ist. Die Herren R. Müller und A. Versitsch sind beschäftigt, diese Vermutung zu prüfen.

Wie Versuch in Tab. XV und Fig. 15 zeigt, gleichen sich diese durch Elektrolyse bedingten Inhomogenitäten beim Lagern bei Zimmertemperatur nach 14 Tagen nicht aus.

Von Legierungen mit 13·7 Gewichtsprozent Na an, etwa 58 Atomprozent Na entsprechend, beginnt wieder der normale Kurventypus aufzutreten, wenngleich auch hier hie und da, auch bei einigen Legierungen mit höheren Natriumgehalten, Abweichungen in dem Sinne der früher geschilderten Kurventypen neben den normalen immer wieder auftretenden Fehlern vorkommen.

Immerhin lassen sich in diesem Gebiete ganz gut die Werte der »Elektrolyseneffekte« ableiten.

Versucht man die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Zusammensetzung der Legierung im Gebiete von 13 bis 32 Gewichtsprozent Na, das ist von 55·5 bis zirka 80·3 Atomprozent Na, zu übersehen, so ergibt sich eine gewisse Schwierigkeit für die vergleichende Betrachtung, da die Rohrlängen bei den einzelnen Versuchen nicht genau gleich eingehalten wurden und die Rohrlänge unter 30 cm einen bedeutenden Einfluß auf den Elektrolyseneffekt ausübt.

Die Versuche lassen sich in Gruppen mit der Rohrlänge von rund 26, 23, 20 und 15 cm einteilen.

Aus der erwähnten Arbeit von R. Kremann, Müller und Kienzl ergeben sich interpolatorisch die folgenden Elektrolyseneffekte für zwei verschiedene Natriumamalgame bei einer Stromdichte von 6 Amp./mm<sup>2</sup> und den verschiedenen oben erwähnten Rohrlängen:

Rohrlänge .....	26	23	20	10
Effekt bei 32 Gewichtsprozent Na .....	12·2	10·2	8·4	6·0
» » 24 » Na .....	—	—	6·7	—

Kombiniert man unsere, hier beschriebenen Versuchsergebnisse mit diesen Werten und stellt die maximalen Elektrolyseneffekte für Stromdichten von 6 Amp./mm<sup>2</sup> in Abhängigkeit von dem Natriumgehalt der Amalgame zusammen, so ergibt sich aus der beistehenden Fig. 17 einmal eine Übereinstimmung der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse mit den Ergebnissen der früheren Versuche. Im Gebiete von 4 bis 6 Gewichtsprozent Na liegt das Gebiet der

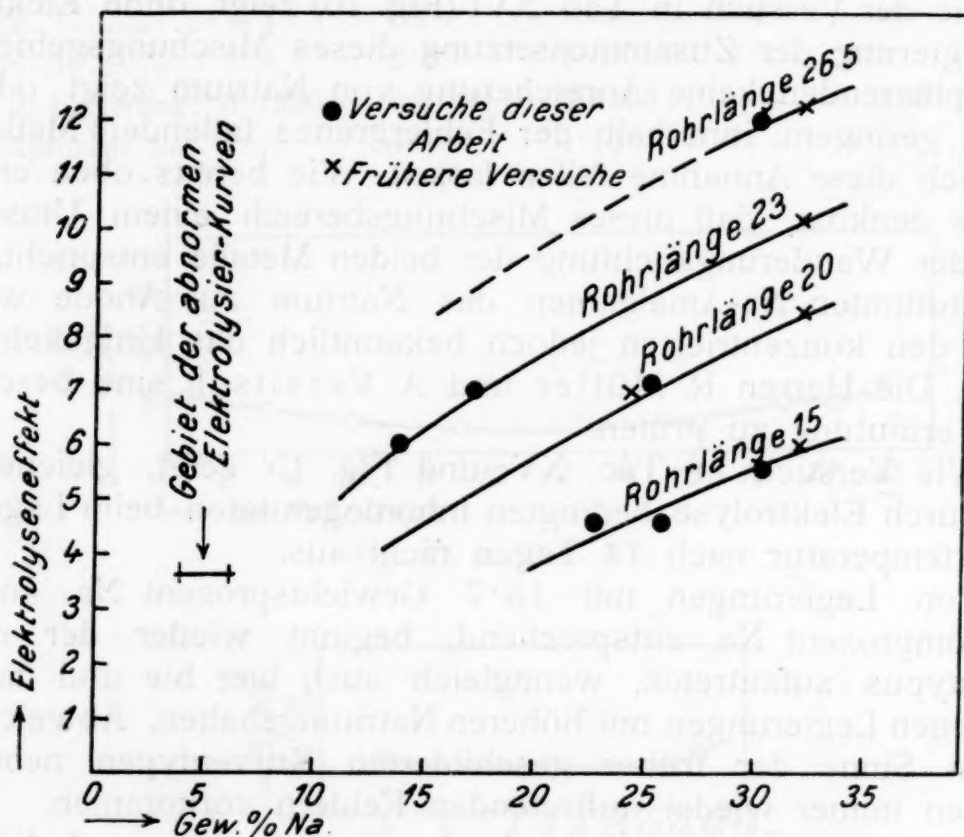


Fig. 17.

»abnormen Elektrolysenkurven«, darauf folgt das Gebiet um 10 Gewichtsprozent Na, in welchem Elektrolysen technisch kaum durchführbar sind.

Im Gebiete von 13 bis 32 Gewichtsprozent Na sieht man, daß für alle vier Rohrlängen die Werte der Elektrolyseneffekte sich je in eine Kurve einpassen und mit steigendem Natriumgehalt stetig anzusteigen scheinen. Es ist das das Gebiet von 55.5 bis 80.3 Atomprozent Na, in welchem in den Schmelzen die Verbindungen Na<sub>3</sub>Hg<sub>2</sub>, Na<sub>5</sub>Hg<sub>3</sub> und Na<sub>3</sub>Hg in maximaler Konzentration vorliegen. Darüber hinaus lassen sich mit Legierungen mit höheren Natriumgehalten Elektrolysen technisch nicht mehr durchführen.

Im Gebiete der natriumärmeren Verbindungen (NaHg<sub>4</sub>, HaHg<sub>2</sub>, Na<sub>12</sub>Hg<sub>13</sub> und NaHg), sind die Elektrolysenkurven unklar,

beziehungsweise läßt sich die Elektrolyse technisch kaum durchführen. Aus dem stetigen Ansteigen der Elektrolyseneffekte mit steigendem Natriumgehalt im Gebiete 58 bis 80 Atomprozent Na geht also hervor, daß die Verbindung  $\text{Na}_3\text{Hg}_2$  die kleinsten Elektrolyseneffekte zeigt, die Verbindung  $\text{Na}_3\text{Hg}$  die größten.

Wir haben hier also einen Fall realisiert, daß unter gleichen Bedingungen das Maximum der Elektrolyseneffekte nicht gerade bei der äquimolaren Zusammensetzung zu liegen braucht. Dies hängt eben mit der Abweichung der Zusammensetzung von Verbindungen vom äquimolaren Typus zusammen.

Man darf vermuten, daß auch in solchen Fällen, in denen im festen Zustande auf Grund des Zustandsdiagrammes eine Verbindung nicht existiert, sondern nur Verbindungen in flüssigem Zustande vorliegen und deren Zusammensetzungen vom äquimolaren Typus abweichen, die Kurven der Abhängigkeit der maximalen Elektrolyseneffekte von der Zusammensetzung der Legierung an einer anderen Stelle ein Maximum aufweisen werden, als bei der gleichmoligen Legierung, oder zumindest asymmetrisch verlaufen werden, wie es bei einzelnen der eingangs erwähnten Fälle beobachtet wurde.

---





# Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

## XII. Mitteilung

### Die Elektrolyse von Wismut-Zinn-Legierungen

Von

Robert Kremann, Hans Krieghammer und Andreas Tröster

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 22. Oktober 1925)

Bei der Untersuchung der Elektrolyse geschmolzener Zinn-Wismut-Legierungen hatte sich ergeben,<sup>1</sup> daß die Stromdichte Effektkurve bei 14 Amp./mm<sup>2</sup> Stromdichte bei einem erreichten Effekt von 19% noch steigende Tendenz zeigt. Die Elektrolysedauer war mit 4 Stunden bemessen. Bei Wiederholung einzelner Versuche hatte sich nun ergeben, daß man bei längerer Elektrolysedauer erheblich höhere Effekte erzielen kann. Wir haben es uns daher zur Aufgabe gestellt, auf breiterer Basis die Einflüsse der Stromdichte auf den Elektrolyseeffekt bei verschieden zusammengesetzten Bi-Sn-Legierungen bei einer höheren Elektrolysedauer, und zwar von 18 bis 24 Stunden zu untersuchen, und zwar kamen Legierungen

1. mit 75 Atomprozenten Sn (25 Atom. Proz. Bi);
2. » 50 » Sn (50 » » Bi);
3. » 25 » Sn (75 » » Bi);
4. » 88 » Sn (12 » » Bi)

zur Verwendung.

Die Legierungen ließen sich leicht durch Einschmelzen an der Luft herstellen und im Hinblick auf ihren niederen Schmelzpunkt konnten die Versuche in Glaskapillaren, die an ihren Enden rechtwinkelig aufgebogen waren, durchgeführt werden. Die Länge des horizontalen Teiles derselben betrug durchschnittlich 15 cm. Als Zuleitungsdrähte, die in die geschmolzene Legierung tauchten, dienten Kupferdrähte. Im allgemeinen lassen sich die Bi-Sn-Legierungen leicht einziehen. Nur die 50atomprozentige BiSn-Legierung bietet nach dem Einziehen Schwierigkeiten, da die Legierung scheinbar einen »Glaskitt« bildet, der beim Abkühlen

<sup>1</sup> R. Kremann u. P. Gruber-Rehenburg, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 140, 1, 1924.

der Kapillare ein Zerspringen derselben verursacht. Es war daher nötig, die vom Einziehen noch heiße Kapillare gleich in den vorgewärmten Ofen zu legen.

Die Versuchstemperatur war bei den einzelnen Legierungen so gewählt, daß jeweils die Temperatur um so viel höher als der Schmelzpunkt lag, daß auch im Falle ausreichender Konzentrationsänderungen die Schmelze noch flüssig blieb.

Nach der Elektrolyse wurden die Rohre scharf in Wasser abgeschreckt, in Teilstücke geschnitten, die Teilstücke gemessen und dann zerklopft. Die einzelnen von Glassplintern befreiten reinen Teile des Legierungsfadens werden nun gewogen und mit je 6 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> vom spezifischen Gewicht 1·5 behandelt und das Zinn in bekannter Weise als SnO<sub>2</sub> bestimmt.

Wir lassen nun die tabellarische Wiedergabe unseres Versuchsergebnisse und ihre graphische Darstellung folgen:

#### Versuche mit Krieghammer.

##### a) Mit einer Legierung mit rund 25 Atomprozent Bi.

Tabelle I.

Stromdichte 4·02 Amp./mm<sup>2</sup>.

Temperatur des Ofens 200° C. Dauer der Elektrolyse 18 Stunden. Rohrlänge 13·97 cm.  
Effekt 22·119<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in cm ....	2·00	2·7	3·32	2·80	2·30	0·85
Einwage .....	0·1087	—	0·1948	—	0·1377	0·0410
SnO <sub>2</sub> .....	0·1037	—	0·1659	—	0·1011	0·0276
Sn Prozent .....	75·1	—	66·1	—	57·8	53·0

Tabelle II.

Stromdichte 4·24 Amp./mm<sup>2</sup>.

Temperatur des Ofens 200° C. Dauer der Elektrolyse 24 Stunden. Rohrlänge 14·90 cm.  
Effekt 27·603<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in cm .....	1·95	2·65	3·10	3·00	2·50	1·70
Einwage .....	0·0497	0·0645	—	0·0763	—	0·0470
SnO <sub>2</sub> .....	0·0484	0·0604	—	0·0587	—	0·0293
Sn Prozent .....	76·7	73·8	—	60·6	—	49·1

Tabelle III.

Stromdichte 5·20 Amp./mm<sup>2</sup>.

Temperatur des Ofens 200° C. Dauer der Elektrolyse 22 Stunden. Rohrlänge 15·5 cm.  
Effekt 27·954<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Teilstück .....	1	2	3	4	5
Länge in cm .....	3·1	3·0	3·6	2·9	2·9
Einwage .....	0·0755	0·0759	—	0·0762	0·0666
SnO <sub>2</sub> .....	0·0701	0·0615	—	0·0518	0·0382
Sn Prozent .....	73·1	63·8	—	53·5	45·2



Tabelle IV.

Stromdichte  $6.51 \text{ Amp./mm}^2$ .Temperatur des Ofens  $200^\circ \text{C}$ . Dauer der Elektrolyse  $41\frac{1}{2}$  Stunden. Rohrlänge  $14.37 \text{ cm}$ .  
Effekt  $15.700\%$ .

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in $\text{cm}$ .....	2.07	2.39	2.70	3.35	2.54	1.32
Einwage .....	0.1528	—	0.1942	—	0.1844	0.1000
$\text{SnO}_2$ .....	0.1449	—	0.1607	—	0.1396	0.0749
Sn Prozent .....	74.7	—	65.1	—	59.6	59.0

Bemerkung: Gegenversuch zu Rohr 5 (Tab. V).

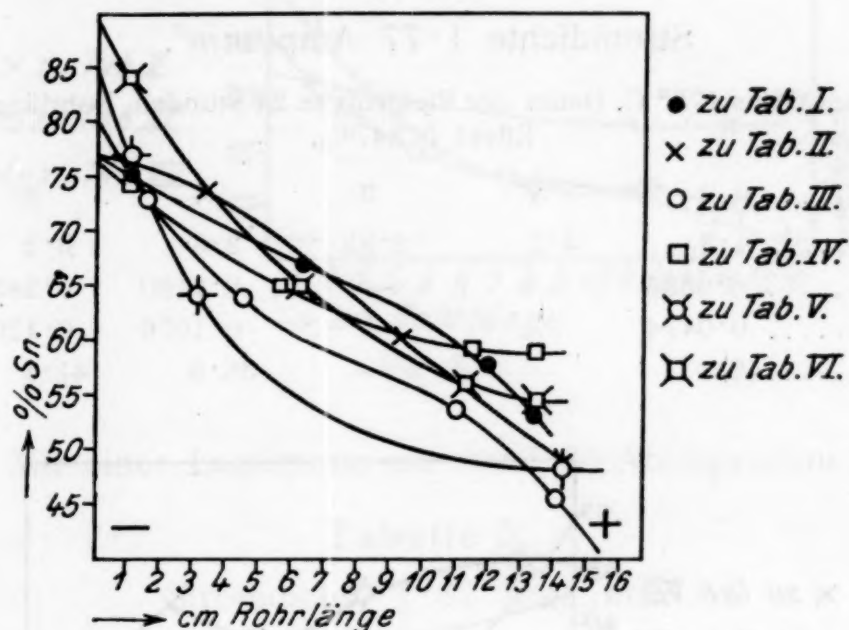


Fig. 1.

Tabelle V.

Stromdichte  $6.70 \text{ Amp./mm}^2$ .Temperatur des Ofens  $195^\circ \text{C}$ . Dauer der Elektrolyse  $111\frac{1}{4}$  Stunden. Rohrlänge  $15.00 \text{ cm}$ .  
Effekt  $28.233\%$ .

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in $\text{cm}$ .....	2.00	2.40	3.40	3.30	2.00	1.90
Einwage .....	0.0433	0.0697	—	0.0938	—	0.0401
$\text{SnO}_2$ .....	0.0423	0.0568	—	0.0741	—	0.0248
Sn Prozent .....	76.9	64.2	—	62.2	—	48.7

Bemerkung: Bei Teilstück 4 fiel ein Glassplitter in die Veraschung, daher Auswagewert falsch.

Tabelle VI.

Stromdichte  $10.73 \text{ Amp./mm}^2$ .Temperatur des Ofens  $200^\circ \text{C}$ . Dauer der Elektrolyse  $181\frac{1}{2}$  Stunden. Rohrlänge  $14.53 \text{ cm}$ .  
Effekt  $29.216\%$ .

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in $\text{cm}$ .....	2.10	2.60	2.95	2.70	2.25	1.93

(Zu Tabelle VI).

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Einwage.....	0·1083	—	0·1755	—	0·1383	0·0992
SnO <sub>2</sub> .....	0·1155	—	0·1455	—	0·0989	—
Sn Prozent.....	84·0	—	65·3	—	56·3	54·8

b) Mit einer Legierung mit rund 50 Atomprozent Bi.

Tabelle VII.

Stromdichte 1·77 Amp./mm<sup>2</sup>.Temperatur des Ofens 175° C. Dauer der Elektrolyse 24 Stunden. Rohrlänge 15·87 cm.  
Effekt 5·847<sub>10</sub>°.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in cm.....	1·3	4·5	2·85	2·6	3·1	1·52
Einwage.....	0·0888	—	—	0·2180	0·2436	0·1199
SnO <sub>2</sub> .....	0·0474	—	—	0·1076	0·1293	0·0551
Sn Prozent.....	42·0	—	—	38·9	41·8	36·2

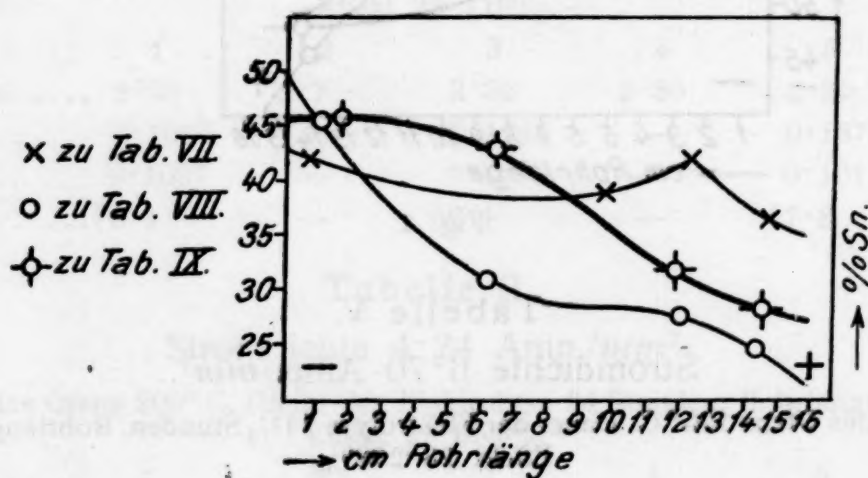


Fig. 2.

Tabelle VIII.

Stromdichte 7·89 Amp./mm<sup>2</sup>.Temperatur des Ofens 170° C. Dauer der Elektrolyse 24½ Stunden. Rohrlänge 15·40 cm.  
Effekt 20·727<sub>10</sub>°.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in cm.....	2·05	2·80	2·70	3·35	2·20	2·30
Einwage.....	0·1638	—	0·2232	—	0·1714	0·1405
SnO <sub>2</sub> .....	0·0944	—	0·0878	—	0·0600	0·0440
Sn Prozent.....	45·4	—	31·0	—	27·6	24·7

Tabelle IX.

Stromdichte:  $13.15 \text{ Amp./mm}^2$ .Temperatur des Ofens  $170^\circ \text{C}$ . Dauer der Elektrolyse 27 Stunden. Rohrlänge  $15.70 \text{ cm}$ .  
Effekt  $17.175\%$ .

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in <i>cm</i> .....	3.30	1.55	2.9	2.4	3.15	2.4
Einwage .....	0.2048	—	0.2324	—	0.2136	0.1944
$\text{SnO}_2$ .....	0.1184	—	0.1264	—	0.0862	0.0700
Sn Prozent .....	45.5	—	42.8	—	31.8	28.3

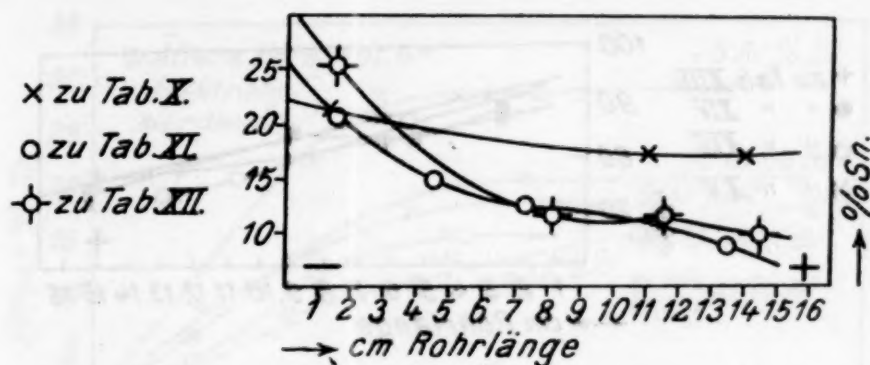


Fig. 3.

c) Mit einer Legierung mit rund 75 Atomprozent Bi.

Tabelle X.

Stromdichte  $1.82 \text{ Amp./mm}^2$ .Temperatur des Ofens  $235^\circ \text{C}$ . Dauer der Elektrolyse 19 Stunden. Rohrlänge  $15.75 \text{ cm}$ .  
Effekt  $3.850\%$ .

Teilstück .....	1	2	3	4	5
Länge in <i>cm</i> .....	2.75	3.55	3.20	2.75	3.40
Einwage .....	0.2199	0.2946	—	0.2301	0.2793
$\text{SnO}_2$ .....	0.0598	Tiegel gesprungen. Analyse unverwendbar.		0.0517	0.0623
Sn Prozent .....	21.4	—	—	17.7	17.6

Tabelle XI.

Stromdichte  $4.20 \text{ Amp./mm}^2$ .Temperatur des Gasofens  $285^\circ \text{C}$ . Dauer der Elektrolyse 20 Stunden. Rohrlänge  $14.80 \text{ cm}$ . Effekt  $11.7276\%$ .

Teilstück .....	1	2	3	4	5
Länge in <i>cm</i> .....	2.90	3.10	2.80	3.15	2.85
Einwage .....	0.2301	0.2609	0.2301	—	0.2201
$\text{SnO}_2$ .....	0.0605	0.0496	0.0374	—	0.0251
Sn Prozent .....	20.7	15.0	12.8	—	9.0

Bemerkung: Bei diesem Versuche wurde der Gasofen verwendet.



Tabelle XII.

Stromdichte 6·8 Amp./mm<sup>2</sup>.Temperatur des Ofens 240° C. Dauer der Elektrolyse 20 Stunden. Rohrlänge 15·60 cm.  
Effekt 15·0910%.

Teilstück .....	1	2	3	4	5
Länge in cm.....	3·2	3·35	3·2	3·8	2·05
Einwage.....	0·2100	—	0·2600	0·2934	0·1433
SnO <sub>2</sub> .....	0·0672	—	0·0392	0·0259	0·0184
Sn Prozent.....	25·2	—	11·9	12·1	10·1

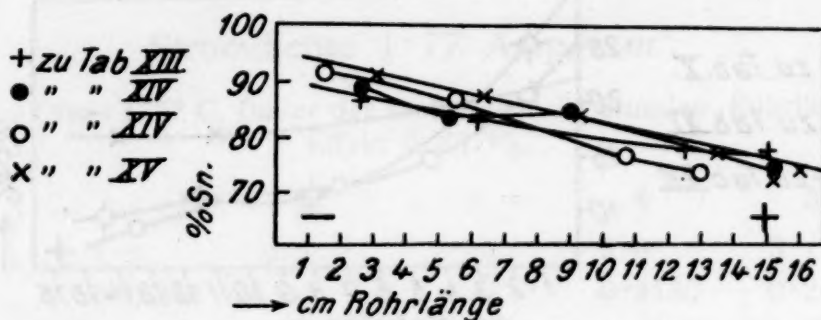


Fig. 4.

## Versuche mit Tröster.

d) Mit einer rund 12 Atomprozent Bi enthaltenden Legierung.

Tabelle XIII.

Stromdichte 2·03 Amp./mm<sup>2</sup>.Temperatur des Ofens zirka 200° C. Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.  
Rohrlänge 15 cm. Effekt 8·80%.

Teilstück .....	1	2	3	4	5
Länge in cm.....	2·5	3·3	3·0	3·7	2·5
Einwage.....	0·1526	0·2314	—	0·1569	0·1338
SnO <sub>2</sub> .....	0·1687	0·2444	—	0·1565	0·1333
Sn Prozent.....	87·1	83·2	—	78·6	78·3

Tabelle XIV.

Stromdichte 4·06 Amp./mm<sup>2</sup>.Temperatur des Ofens zirka 200° C. Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.  
Rohrlänge 15·4 cm. Effekt 13·50%.

Teilstück .....	1	2	3	4	5
Länge in cm.....	2·4	2·9	3·5	3·3	3·3
Einwage.....	0·1533	0·1863	0·2244	—	0·1957
SnO <sub>2</sub> .....	0·1716	0·2029	0·2412	—	0·1856
Sn Prozent.....	88·2	85·8	84·7	—	74·7

Tabelle XV.

Stromdichte 5.78 Amp./mm<sup>2</sup>.

Temperatur des Ofens zirka 200° C. Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.  
Rohrlänge 13 cm. Effekt 18.20/0.

Teilstück .....	1	2	3	4	5	6
Länge in cm.....	1.6	1.4	2.68	3.5	3.5	2.17
Einwage.....	0.098	—	0.1658	—	0.0868	0.1356
SnO <sub>2</sub> .....	0.1143	—	0.1816	—	0.0850	0.1268
Sn Prozent.....	91.9	—	86.3	—	77.1	73.7

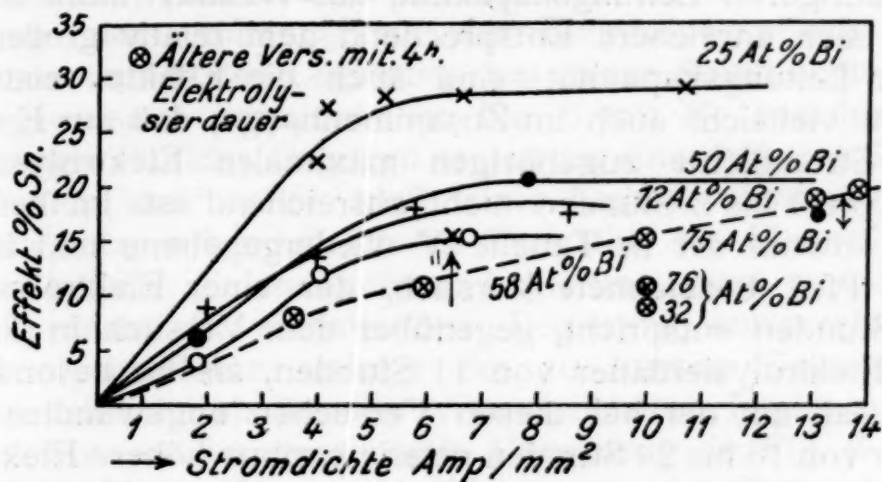


Fig. 5.

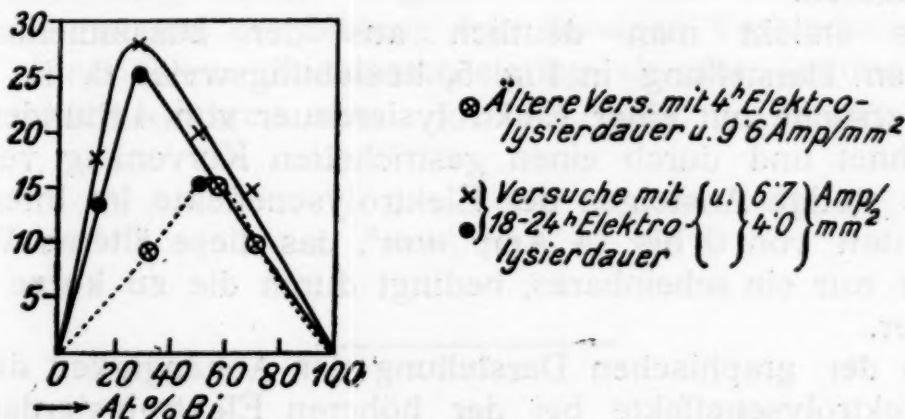


Fig. 6.

Tabelle XVI.

Stromdichte 8.62 Amp./mm<sup>2</sup>.

Temperatur des Ofens zirka 200° C. Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.  
Rohrlänge 16 cm. Effekt 17.20/0.

Teilstück .....	1	2	3	4	5
Länge in cm.....	3.0	3.4	3.6	3.5	2.4
Einwage.....	0.1880	0.2102	—	0.2291	0.1396
SnO <sub>2</sub> .....	0.2183	0.2333	—	0.2304	0.1317
Sn Prozent.....	91.5	87.4	—	79.2	74.3

Die Tabellen I bis VI und die Fig. 1 beziehen sich auf die Versuche mit einer 25 Atomprozent Bi enthaltenden Legierung, die Tabellen VII bis IX und Fig. 2 auf solche mit einer Legierung mit 50 Atomprozent Bi, die Tabellen X bis XII und Fig. 3 auf Versuche mit einer Legierung mit 75 Atomprozent Bi, schließlich die Tabellen XIII bis XVI und Fig. 4 auf solche mit einer 12 Atomprozent Bi enthaltenden Legierung.

Ganz allgemein geht aus diesen Versuchen in Übereinstimmung mit den älteren hervor, daß das Metall mit der höheren Leitungskapazität, das Zinn (zirka 0.495), sich an der Kathode, das Metall mit der niedrigeren Leitungskapazität, das Wismut (zirka 0.05), an der Anode sich anreichert. Entsprechend dem relativ großen Unterschied der Leitungskapazität sind auch die Effekte relativ hohe. Damit steht vielleicht auch im Zusammenhange, daß zur Erreichung der jeder Stromdichte zugehörigen maximalen Elektrolyseneffekte eine Zeit von 4 bis 6 Stunden nicht ausreichend ist. Im besonderen zeigt dies sowohl der in Tabelle IV wiedergegebene und in Fig. 5, mit einem Pfeil bezeichnete Versuch, der einer Elektrolysierdauer von  $4\frac{1}{2}$  Stunden entspricht, gegenüber dem Versuch in Tabelle V mit einer Elektrolysierdauer von 11 Stunden, als im besonderen die Tatsache, daß mit der bei diesen Versuchen angewandten Elektrolysierdauer von 18 bis 24 Stunden *ceteris paribus* höhere Elektrolyseneffekte beobachtet wurden als bei den älteren Versuchen von R. Kremann und Gruber-Rehenburg mit einer Elektrolysierdauer von 4 Stunden.

Dies ersieht man deutlich aus der zusammenfassenden graphischen Darstellung in Fig. 5, beziehungsweise 6, in der die älteren Versuche mit einer Elektrolysierdauer von 4 Stunden mit  $\oplus$  eingezeichnet und durch einen gestrichelten Kurvenzug verbunden sind. Das stetige Ansteigen der Elektrolyseneffekte im Intervall der Stromdichten von 6 bis 14 Amp./mm<sup>2</sup>, das diese älteren Versuche zeigen, ist nur ein scheinbares, bedingt durch die zu kurze Elektrolysierdauer.

Aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der maximalen Elektrolyseneffekte bei der höheren Elektrolysierdauer von 18 bis 24 Stunden von der Stromdichte in Fig. 5 sieht man für sämtliche vier Legierungen verschiedener Zusammensetzung das normale Bild des Ansteigens der Effekte mit steigender Stromdichte bis zu einem maximalen Grenzwert, der bei einer Legierung mit (25 Atomprozent Bi) bei etwa 8 Amp./mm<sup>2</sup> bereits erreicht ist und 29% entspricht. Die maximalen Effekte mit der 12, 50 und 75 Atomprozent Bi enthaltenden Legierung (in Fig. 5 mit +, ●, beziehungsweise ○ eingetragen) entsprechen der Reihe nach 18, 20 und 15%.

Im allgemeinen lassen sich Versuche mit höherer Stromdichte als 11 Amp./mm<sup>2</sup> technisch bei längerer Elektrolysierdauer ungemein schwer zu Ende führen, wegen der dann nach einiger Zeit eintretenden Rohrbrüche. Die dieselben veranlassenden Störungen sind möglicher-



weise auch die Ursache, daß dort, wo zufällig ein solcher Versuch sich doch durchführen ließ (der in Tabelle IX wiedergegebene Versuch mit einer 50 Atomprozent Bi enthaltenden Legierung, in Fig. 5 mit  $\uparrow$  bezeichnet) der Effekt etwas zu klein ausfiel. Schon aus der graphischen Darstellung der Versuche mit höherer Elektrolysdauer in Fig. 5 sieht man, daß ceteris paribus die Effekte nicht, wie in den meisten Fällen bei der gleichatomigen Legierung ein Maximum zeigen, was die Versuche mit der geringeren Elektrolysdauer auch hier vortäuschen. Vielmehr haben die Effekte ceteris paribus bei der 25 Atomprozent Bi enthaltenden Legierung ihren höchsten Wert. Dies sieht man deutlich aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der Elektrolyseffekte von der Zusammensetzung der Legierung bei einer Stromdichte von  $6.7$ , beziehungsweise  $4 \text{ Amp./mm}^2$  (in Fig. 6 mit  $\times$ , beziehungsweise  $\bullet$  eingezeichnete Punkte). Dagegen zeigen die einer höheren Stromdichte von  $9.6 \text{ Amp./mm}^2$  aber bloß einer Elektrolysdauer von nur 4 Stunden entsprechenden älteren Versuche das Elektrolyseffektmaximum bei der gleichatomigen Legierung, weil gerade der der 32 Atomprozent Bi enthaltenden Legierung entsprechende Wert des Elektrolyseffektes infolge der zu kurzen Elektrolysdauer stärker zurückbleibt als bei den wismutreicheren Legierungen es der Fall ist, wie es der gestrichelte Kurvenzug in Fig. 6 zeigt. Die Tatsache der Verschiebung des Maximums der Elektrolyseffekte von der gleichatomigen Legierung nach einer solchen anderer Zusammensetzung dürfte möglicherweise nach den Annahmen des Einen von uns auf die Bildung von flüssigen Verbindungen beider Metalle zinnreicherer Zusammensetzung als der äquimolaren entspricht, zurückzuführen sein.





# Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

## XIII. Mitteilung

### Die Elektrolyse von Zinn-Cadmium-Legierungen

Von

Robert Kremann und Otto Baukovac

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz)

(Mit 9 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1925)

Gelegentlich der ersten Untersuchungen über die Elektrolyse geschmolzener Legierungen in Glaskapillaren hatte sich ergeben, daß die allermeisten Legierungen, die Cadmium oder Zink als eine

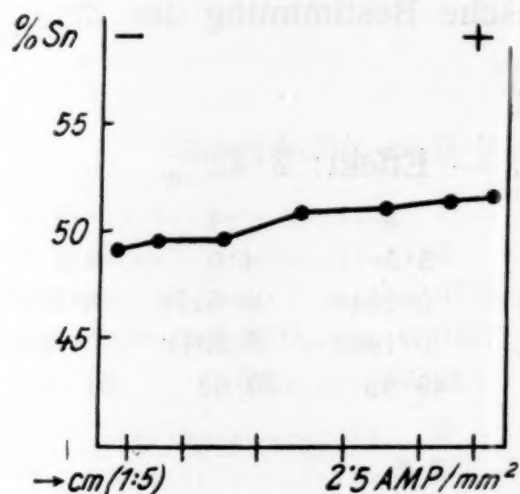


Fig. 1.

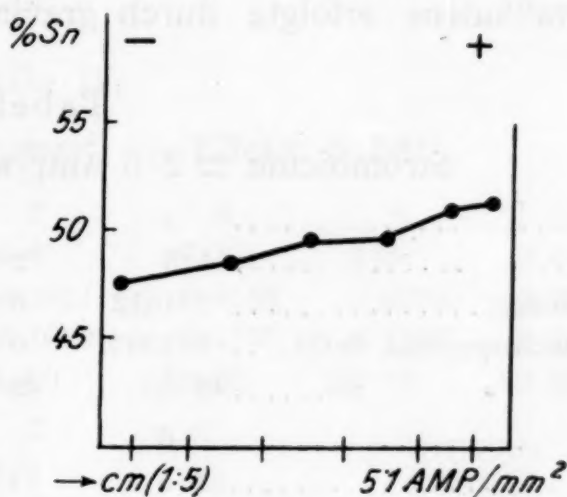


Fig. 2.

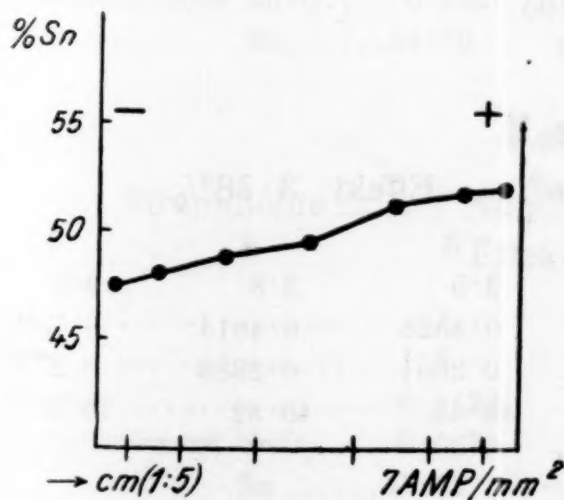


Fig. 3.

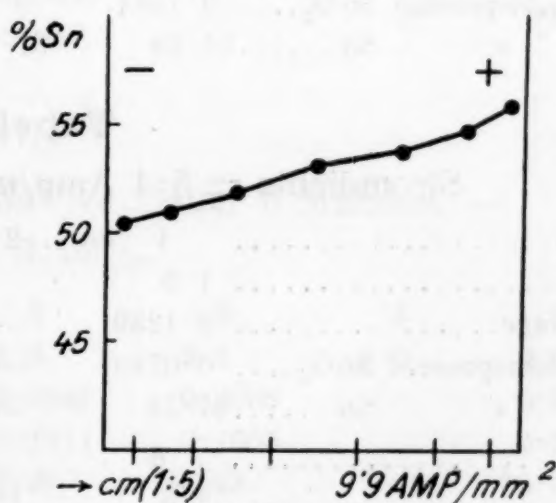


Fig. 4.

Komponente enthalten, sich in Glaskapillaren schwer elektrolysieren ließen, weil sekundäre Umstände hier meist nach einiger Zeit der Elektrolyse zu Rohrbrüchen führten.



Es schien daher notwendig, die Elektrolyse von Zinn-Cadmium-Legierungen in den in der VI. Mitteilung beschriebenen und bei den in der VI. bis IX.<sup>1</sup> Mitteilung angeführten Versuchen verwendeten Kapillaren aus Schamotte durchzuführen, trotz der niedrigen Schmelzpunkte dieser Legierungen, die an und für sich das Arbeiten in Glaskapillaren möglich machen würden.

Die Länge der Schamottekapillaren betrug 20 cm, als Stromzuführungsdrähte dienten solche aus starkem Eisendraht. Als Versuchstemperatur genügten 300°, weil bei dieser sämtliche Legierungen geschmolzen sind.

Die Versuchsergebnisse der Elektrolyse einer geschmolzenen 50atomprozentigen Legierung beider Metalle bei verschiedenen Stromdichten, bei einer Elektrolysendauer von 4 Stunden sind in den Tabellen I bis IV wiedergegeben und in den Figuren 1 bis 4 die durch die Elektrolyse bewirkten Konzentrationsänderungen zur graphischen Darstellung gebracht.

Die stückweise Analyse des unter Stromdurchgang erstarrten Metallfadens erfolgte durch gravimetrische Bestimmung des Zinns,

Tabelle I.

Stromdichte = 2.5 Amp/mm<sup>2</sup>. — Effekt: 2.42%.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1.5	2.5	3.5	4.0	3.5
Einwage.....	0.1612	0.2328	0.2640	0.3176	0.2911
Gewichtsprozent SnO <sub>2</sub> ....	0.1003	0.1461	0.1662	0.2041	0.1886
» Sn.....	49.00	49.43	49.59	50.62	51.03
Nr. ....	6	7			
cm .....	2.5	1.5			
Einwage.....	0.2435	0.1823			
Gewichtsprozent SnO <sub>2</sub> ....	0.1584	0.1190			
» Sn.....	51.24	51.42			

Tabelle II.

Stromdichte = 5.1 Amp/mm<sup>2</sup>. — Effekt: 3.78%.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1.5		3.5	3.8	3.5
Einwage.....	0.1289	—	0.4328	0.4614	0.4305
Gewichtsprozent SnO <sub>2</sub> ....	0.0783	—	0.2661	0.2889	0.2707
» Sn.....	47.51	—	48.43	49.32	49.53
Nr. ....	6	7			
cm .....	2.5	1.5			
Einwage.....	0.3136	0.2233			
Gewichtsprozent SnO <sub>2</sub> ....	0.2031	0.1454			
» Sn.....	51.01	51.29			

<sup>1</sup> VI. bis IX. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, 45, 311, 339, 379, 385.

durch Behandeln der Legierung mit  $\text{HNO}_3$ , Abfiltrieren des gebildeten Niederschlages von Metazinnsäure und Wägung desselben nach Glühen zur Gewichtskonstanz als  $\text{SnO}_2$ .

Tabelle III.

Stromdichte = 7 Amp/ $\text{mm}^2$ . — Effekt: 4.49%.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1.5	2.5	3.5	4.5	3.5
Einwage.....	0.1023	0.1982	0.2564	0.2877	0.2751
Gewichtsprozent $\text{SnO}_2$ ....	0.0616	0.1209	0.1589	0.1812	0.1790
» Sn .....	47.42	48.05	48.82	49.61	51.24
Nr. ....	6	7			
cm .....	2.5	1.5			
Einwage.....	0.2498	0.2003			
Gewichtsprozent $\text{SnO}_2$ ....	0.1639	0.1320			
» Sn .....	51.70	51.91			

Tabelle IV.

Stromdichte = 9.9 Amp/ $\text{mm}^2$ . — Effekt: 5.68%.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1.5	2.8	3.5	4.0	3.5
Einwage.....	0.0778	0.1651	0.4139	0.3298	0.3222
Gewichtsprozent $\text{SnO}_2$ ....	0.0497	0.1069	0.2731	0.2226	0.2203
» Sn .....	50.38	51.00	51.97	53.18	53.85
Nr. ....	6	7			
cm .....	2.5	1.5			
Einwage.....	0.2053	0.0770			
Gewichtsprozent $\text{SnO}_2$ ....	0.1427	0.0548			
» Sn .....	54.76	56.06			

Tabelle V.

Stromdichte = 5.1 Amp/ $\text{mm}^2$  — Dauer 6 Stunden. —

Effekt: 3.98%.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1.5	2.5	3.5	4.0	3.5
Einwage.....	0.1123	0.1847	0.3098		0.3351
Gewichtsprozent $\text{SnO}_2$ ....	0.0679	0.1111	0.1905		0.2130
» Sn .....	47.62	47.38	48.43		50.07
Nr. ....	6	7			
cm .....	2.5	1.5			
Einwage.....	0.2043	0.0983			
Gewichtsprozent $\text{SnO}_2$ ....	0.1312	0.0644			
» Sn .....	50.51	51.60			

Man sieht aus diesen Versuchen einmal, daß bei der Elektrolyse sich Zinn an der Anode, Cadmium an der Kathode anreichert.

Dies steht mit der bisherigen Beobachtung im besten Einklang, daß fast immer das Metall mit der höheren Leitungskapazität an der Kathode sich anreichert, Cadmium hat eine höhere Leitungskapazität als Zinn.

Die Elektrolyseneffekte sind im Vergleich zu anderen niedrig schmelzenden Legierungspaaren unter gleicher Bedingung nur relativ klein. Dies hängt jedenfalls damit zusammen, daß der Unterschied

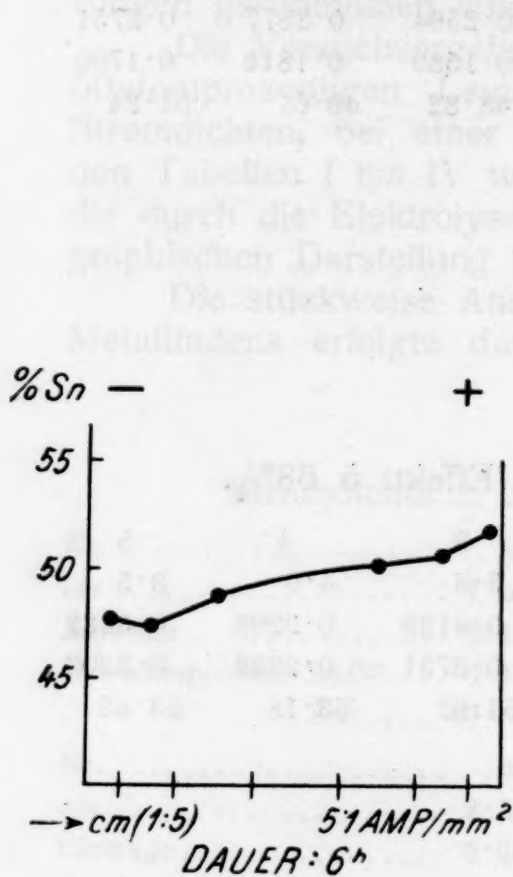


Fig. 5.

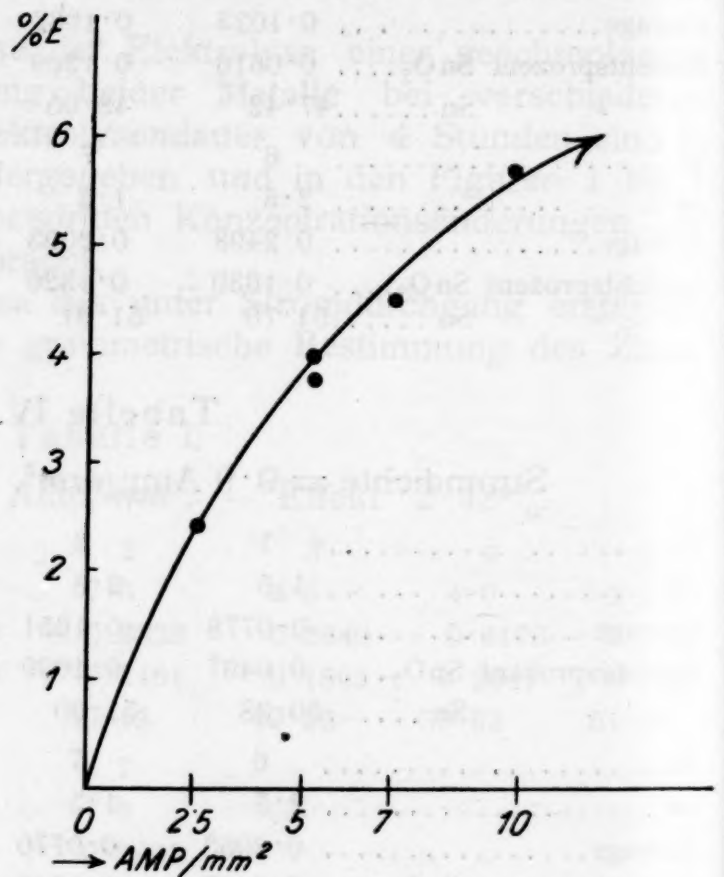


Fig. 6.

der Leitungskapazitäten von Cadmium und Zinn nur klein ist. Es beträgt nach Benedicks<sup>1</sup> die Leitungskapazität von Cadmium zirka 0.505, die von Zinn zirka 0.495.

Daß eine Elektrolysendauer von 4 Stunden ausreichend zu sein scheint, den der betreffenden Stromdichte entsprechenden Elektrolysen-effekt zu erreichen, zeigt im besonderen der in Tabelle V wieder-gegebene und in der Fig. 5 graphisch dargestellte Versuch, der bei 6 Stunden Versuchsdauer praktisch keinen anderen Wert für den Elektrolyseneffekt bei sonst gleichen Bedingungen gab, wie der korrespondierende Versuch (siehe Tabelle II und Fig. 2) bei 4 Stunden Versuchsdauer.

Die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Stromdichte gibt Fig. 6 wieder. Man sieht, daß in allen untersuchten Fällen die Effekte mit steigender Stromdichte ansteigen, ohne daß bei der von

<sup>1</sup> Jahrbuch f. Radioakt. u. Elektronik, XIII., 351, 1916.



uns erreichten höchsten Stromdichte von rund  $10 \text{ Amp/mm}^2$  bereits der Grenzwert der Stromdichte, oberhalb der die Elektrolyseneffekte praktisch konstant bleiben, erreicht worden wäre. Wie sich extrapolatorisch schätzen läßt, dürfte dieser Grenzwert gegen  $25 \text{ Amp/mm}^2$  und über  $70\%$  liegen.

Schließlich wurden noch bei Stromdichten von  $5.1 \text{ Amp/mm}^2$  die Elektrolyseneffekte für eine 25-, beziehungsweise 75atomprozentige Legierung untersucht, um den Einfluß der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Zusammensetzung der Legierung zu studieren.

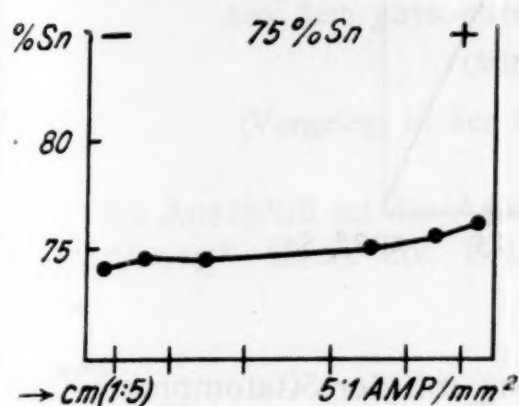


Fig. 7.

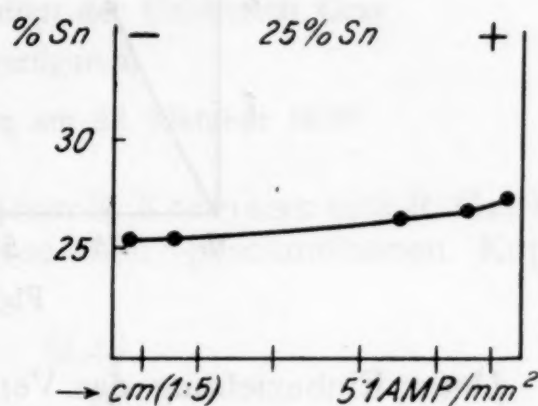


Fig. 8.

Tabelle VI.

$5.1 \text{ Amp/mm}^2$ . —  $25\%$  Sn. — Effekt:  $1.82\%$ .

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1.5	2.5	3.5	4.0	3.5
Einwage.....	0.2582	0.4102	0.5083	0.6255	0.5601
Gewichtsprozent $\text{SnO}_2$ ....	0.0832	0.1341	0.1622	0.2053	0.1878
» Sn .....	25.38	25.71	25.13	25.85	26.41
Nr. ....	6	7			
cm .....	2.5	1.5			
Einwage.....	0.2869	0.2306			
Gewichtsprozent $\text{SnO}_2$ ....	0.0977	0.0790			
» Sn .....	26.82	27.20			

Tabelle VII.

$5.1 \text{ Amp/mm}^2$ . —  $75\%$  Sn. — Effekt:  $2.08\%$ .

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1.5	2.5	3.5	4.0	3.5
Einwage.....	0.1884	0.2375	0.4443	0.3749	0.3923
Gewichtsprozent $\text{SnO}_2$ ....	0.1771	0.2247	0.4179	—	0.3732
» Sn .....	74.04	74.52	74.08	—	74.93
Nr. ....	6	7			
cm .....	2.5	1.5			
Einwage.....	0.2834	0.1608			
Gewichtsprozent $\text{SnO}_2$ ....	0.2720	0.1554			
» Sn .....	75.60	76.12			

Die diesbezüglichen Versuche sind in den Tabellen VI und VII wiedergegeben und in den Figuren 7 und 8 zur graphischen Darstellung gebracht.

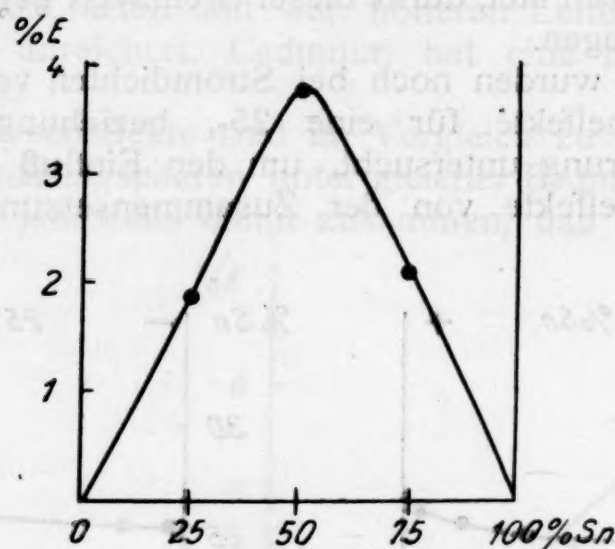


Fig. 9.

Unter Einbeziehung des Versuches mit der 50atomprozentigen Legierung unter gleichen Versuchsbedingungen, wie er der Tabelle II, beziehungsweise Fig. 2 entspricht, läßt sich die Kurve der Abhängigkeit der Elektrolyseeffekte von der Zusammensetzung zeichnen. Wie man aus Fig. 9 ersieht, sind die Effekte bei einer gleichatomigen Legierung am größten und nehmen sowohl mit steigendem Zinn- als auch steigendem Cadmiumgehalt stetig und auch symmetrisch ab, wie es für die einfachsten Fälle im allgemeinen erwartet werden kann und auch beobachtet wurde.

# Die elektrolytische Leitung in Metallegierungen

## XIV. Mitteilung

### Versuche zur Elektrolyse von Legierungen des Aluminiums mit Magnesium, Antimon, Zink und Silber

Von

Robert Kremann und Jakob Dellacher

Aus dem phys.-chem. Institut der Universität Graz

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1925)

Im Anschluß an die Arbeiten von R. Kremann und R. Gruber-Rehenburg<sup>1</sup> über die Elektrolyse von geschmolzenen Kupfer-

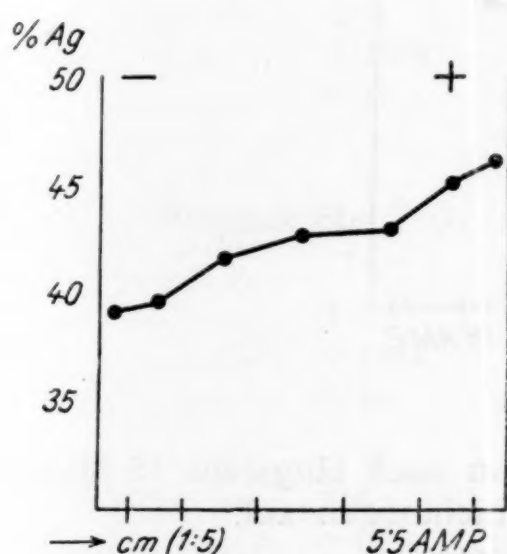


Fig. 1.

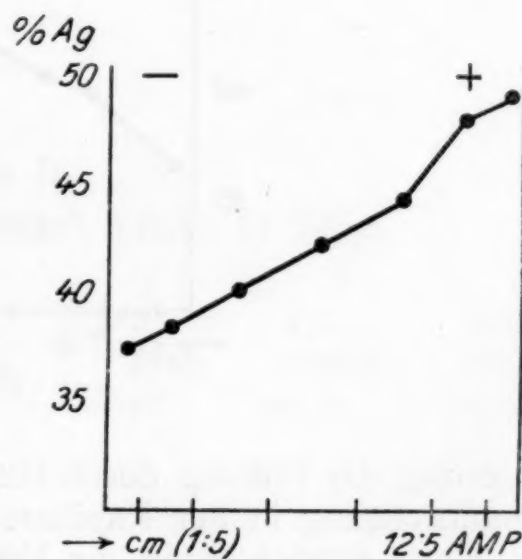


Fig. 2.

Aluminiumlegierungen, in welchen festgestellt wurde, daß das edlere Kupfer mit der höheren Leitungskapazität gegen die Kathode, das unedlere Aluminium mit der geringeren Leitungskapazität gegen die Anode zu sich anreichert, haben wir die Elektrolyse anderer Aluminiumlegierungen untersucht. Im Hinblick auf den relativ hohen Schmelzpunkt der in Betracht kommenden Legierungen mußte mit den in der VI. Mitteilung dieser Folge beschriebenen Schamottekapillaren und Kurzschlußelektroden gearbeitet werden. Es ergab sich, daß von den in das Bereich der Versuche gezogenen Aluminiumlegierungen einzelne unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen infolge sekundärer experimenteller Ursachen zur Durchführung der Elektrolysenversuche sich nicht eigneten. So ergab sich,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 45, 311, 1924.



daß bei den

### Al-Mg-Legierungen

eine volle Füllung der Kapillaren niemals zu erzielen war, da infolge der starken Oxydation des Magnesiums bei der angewandten hohen Temperatur die eingeschmolzene Legierung sich zum Kapillarguß nicht mehr eignete.

Desgleichen war eine 50 Atomprozentige

### Al-Sb-Legierung,

die einem Gehalt von 83 Gewichtsprozenten Sb und einem Schmelzpunkt von  $1050^{\circ}$  entsprach, unbrauchbar. Es wurden eine große Anzahl von Güssen versucht. Trotzdem die beiden Eingußstellen möglichst gegen Luftzutritt geschützt wurden, trat infolge Ver-

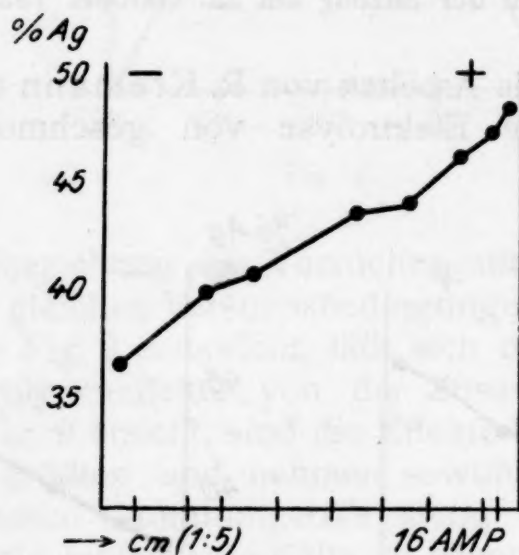


Fig. 3.

minderung der Füllung durch Oxydation nach längstens 15 Minuten Stromdurchgang in der Kapillare ein Lichtbogen auf.

Ganz ähnlich lagen die Verhältnisse bei

### Al-Zn-Legierungen.

Der Abbrand war bei der vorgegebenen Temperatur ungemein groß und bewirkte so die oben geschilderten Störungen. Überhaupt scheinen sich die porösen Schamottekapillaren bei der Verwendung leicht oxydierbarer Legierungen weniger zu eignen.

Dagegen gelang die Elektrolyse bei den Legierungen von

### Aluminium und Silber

ebenso wie die seinerzeit beschriebene Elektrolyse von Aluminium-Zinnlegierungen.<sup>1</sup>

Wie bereits oben erwähnt, dienten als Elektrolysiergefäße unsere Schamottekapillaren von 20 cm Länge und einem Durchmesser von 1.5 mm, in deren Köpfe Stromzuführungsdrähte aus Eisen tauchen, die umkleidet mit einer Schicht der erstarrten angewandten

<sup>1</sup> Siehe VIII. Mitt., Monatshefte für Chemie 45, 385, 1914.

Legierung als Elektroden wirken. Es wurden zunächst Versuche mit einer Legierung mit 42·5 Gewichtsprozenten, d. i. mit 15·7 Atomprozenten Ag, mit verschiedenen Stromdichten bei einer Versuchstemperatur von 900° angestellt.

Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis III wiedergegeben und in den Figuren 1 bis 3 die Änderung der Zusammensetzung des elektrolysierten Fadens unter dem Einfluß der Elektrolyse bei den verschiedenen angewandten Stromdichten von 2·7, 7·1 und 9 Amp./mm<sup>2</sup> zur graphischen Darstellung gebracht.

Tabelle I.

Stromdichte 2·71 Amp./mm<sup>2</sup>, Effekt 6·9<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5
Einwage.....	0·0728	0·1402	0·1965	0·2320	0·1876
0 <sub>0</sub> Ag .....	39·12	39·60	41·33	42·51	42·87
Nr. ....	6	7			
cm .....	2·5	1·5			
Einwage.....	0·1608	0·0922			
0 <sub>0</sub> Ag .....	45·18	46·10			

Tabelle II.

Stromdichte 7·07 Amp./mm<sup>2</sup>, Effekt 11·5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5
Einwage.....	0·1281	0·1742	0·2133	0·3074	0·2416
0 <sub>0</sub> Ag .....	37·50	38·29	40·07	42·13	44·25
Nr. ....	6	7			
cm .....	2·5	1·5			
Einwage.....	0·1975	0·1004			
0 <sub>0</sub> Ag .....	48·18	49·0			

Tabelle III.

Stromdichte 9 Amp./mm<sup>2</sup>, Effekt 12·14<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1·6	2·5	1·5	2·4	2·5
Einwage.....	0·0561	—	0·0603	0·1004	—
0 <sub>0</sub> Ag .....	36·42	—	40·19	40·70	—
Nr. ....	6	7	8	9	10
cm .....	2·3	2·4	2·3	0·8	0·8
Einwage.....	0·1005	0·1748	0·1772	0·0622	0·0411
0 <sub>0</sub> Ag .....	43·50	44·04	46·13	47·37	48·56

Es verschiebt sich also hier das Silber zur Anode, das Aluminium zur Kathode. Aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit von Stromdichte und Elektrolyseffekt in Fig. 4 sieht man, daß letzterer

mit steigender Stromdichte ansteigt, um sich schließlich einem Grenzwert zu nähern, der bei einer Stromdichte von  $10 \text{ Amp./mm}^2$  erreicht sein und etwa  $12 \cdot 2\%$  Ag entsprechen dürfte. Man sieht, daß die Elektrolysenefekte hier im Vergleich zu anderen hochschmelzenden Legierungen relativ hoch sind.

Nun beträgt die Leitungskapazität des Silbers  $1 \cdot 45$ , die des Aluminiums  $0 \cdot 43$ . Man hätte also erwarten dürfen, daß hier Silber zur Kathode und Aluminium zur Anode sich verschieben. Denn nach den bisherigen Versuchen hatte sich fast ausnahmslos ergeben, daß das Metall mit der höheren Ionisierungsspannung sich nach der Kathode verschiebt. Nach C. Benedicks (I. Jahrb. f. Rad. u. Elektronik 13, 351 ff., 1916) gilt die folgende Reihe der Leitungskapazitäten:

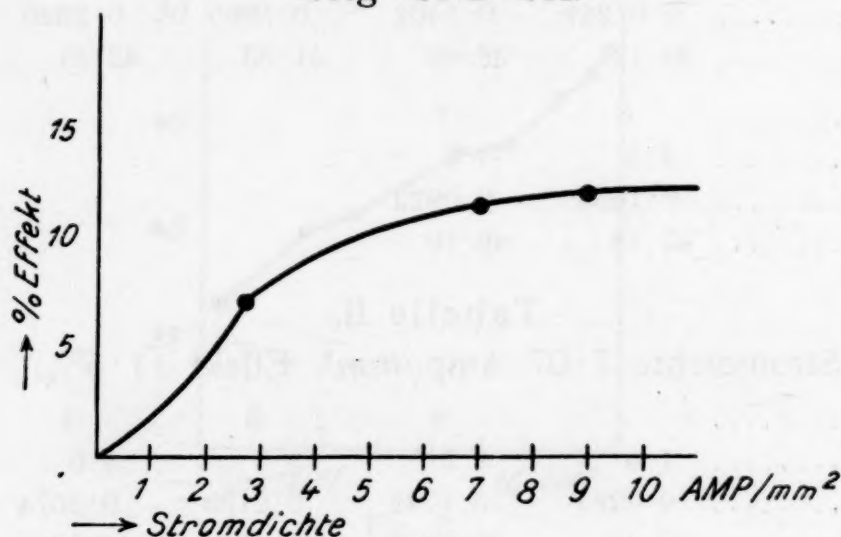
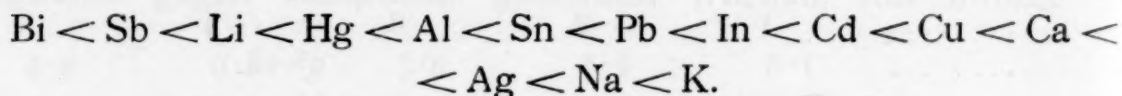
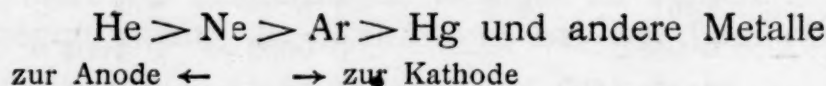


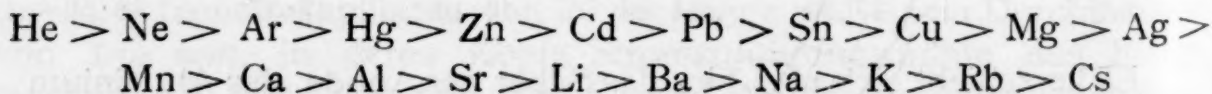
Fig. 4.

Es lag nun der Gedanke nahe, daß der Wanderungssinn im Zusammenhange steht mit der Reihe der Ionisierungsspannungen, beziehungsweise Ionisierungsarbeiten. Denn Skaupy<sup>1</sup> hat festgestellt, daß bei der Elektrolyse von Edelgasgemischen, beziehungsweise Gemischen von diesen und andern Dämpfen, z. B. Hg, jeweils der Bestandteil mit der geringeren Ionisierungsspannung zur Kathode sich verschiebt. Es gilt folgende symbathe Reihe der Ionisierungsspannung:



und dem Wanderungssinn der Elektrolyse.

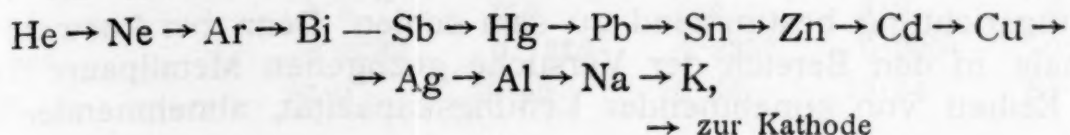
Vergleichen wir nun die Reihe der Ionisierungsarbeiten bezüglich des ersten, am leichtesten ablösbaren Elektrons folgender Reihe:



<sup>1</sup> Verh. d. deutsch. phys. Ges., 18, 230.



mit einer Art Spannungsreihe der Elemente, von denen jeweils das rechtsstehende zur Kathode, das linksstehende zur Anode sich verschiebt, wie es sich auf Grund der Arbeiten dieser Folge, beziehungsweise der Versuche von Skaupy mit Edelgasgemischen ergibt:



so sieht man sofort, daß diese Reihe in den meisten Fällen mit der Reihe der abnehmenden Ionisierungsspannungen zusammenfällt, insbesondere im untersuchten Fall Ag—Al.

Wir kommen also auf Grund dieser Versuche zum Schluß, daß in erster Linie nicht die Leitungskapazitäten, sondern vielmehr die

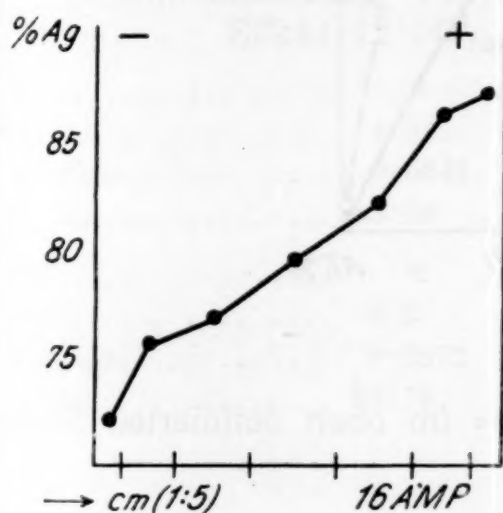


Fig. 5.

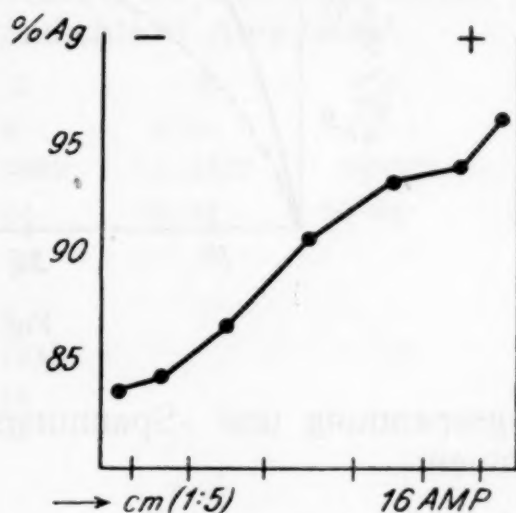


Fig. 6.

Reihe der Ionisierungsarbeiten die Wanderungsrichtung bei der Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen bestimmen muß, und zwar in dem Sinne, daß das Metall mit der geringeren Ablösearbeit zur Kathode wandert. Doch sehen wir sofort, daß die Übereinstimmung unserer »Spannungsreihe« und der Reihe der abnehmenden Ionisierungsarbeiten nicht in allen Fällen symbolisch gehen.

Es sollte gewissermaßen, um eine volle Übereinstimmung zu erzielen, in der Spannungsreihe das Paar  $\text{Pb} \rightarrow \text{Sn}$  nach dem Paar  $\text{Zn} - \text{Cd}$  und  $\text{Al}$  andererseits vor dem Kupfer zu stehen kommen. Es darf uns diese mangelnde Übereinstimmung durchaus nicht wundernehmen, da der Vergleich mit der Reihe Ionisierungsarbeiten bezüglich des ersten Elektron eine gewisse Willkür in sich schließt. Denn es ist ganz gut denkbar, daß es bei der Elektrolyse einzelner Metallpaare zur Ablösung von mehr als zwei Elektronen kommt und dieser Vorgang für die Elektrolyse bestimmend ist. Das heißt, man muß zum Vergleich mit der Spannungsreihe die Reihe der Ionisierungsspannungen des im betreffenden Fall maßgebenden Elektrons, nicht aber immer des ersten Elektrons heranziehen. Welches

das gerade ist, läßt sich a priori nicht voraussagen, sondern eben aus dem Elektrolysenversuch ableiten, falls die Ionisierungsspannungsreihe hier allein maßgebend sein sollte.

Aus unseren Reihen sehen wir auch, warum auf Grund der früheren Versuche scheinbar die Leitungskapazität für die Wanderungsrichtung bestimmend zu sein schien. Denn bei Auswahl der damals in den Bereich der Versuche gezogenen Metallpaare fallen die Reihen von zunehmender Leitungskapazität, abnehmender Ioni-

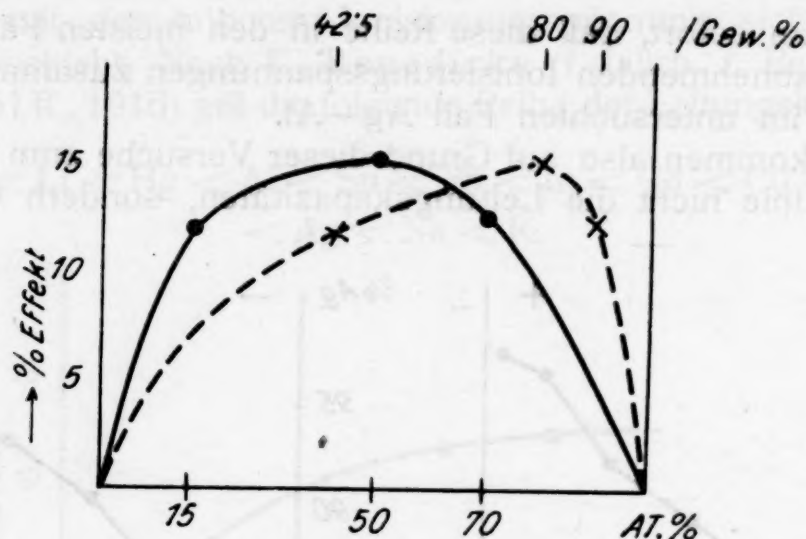
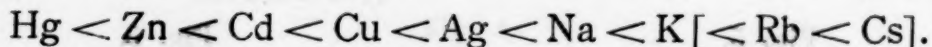


Fig. 7.

sierungsspannung und »Spannungsreihe« im oben definierten Sinne zusammen:



Im weiteren wurde die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte bei konstanter Stromdichte, und zwar der bei diesem System höchst möglichst anwendbaren von der Zusammensetzung der Legierungen untersucht. Zu diesem Zwecke wurden noch Legierungen mit 50 und 70 Atomprozent Silber und mit 9 Amp./mm<sup>2</sup> Stromdichte wieder bei 900° elektrolysiert.

Vereinigt man die in den Tabellen IV und V wiedergegebenen und in den Fig. 5 und 6 graphisch dargestellten Versuchsergebnisse mit dem korrespondierenden Versuch der Tabelle III zu einem Bild der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Zusammensetzung der Legierung bei konstanter Stromdichte, so sieht man, daß in diesem Falle, wie in den meisten anderen, das Maximum der Effekte mit der 50%igen Legierung zusammenfällt.

Tabelle IV.

Zusammensetzung: 50 Atomprozent, 80 Gewichtsprozent Ag,  
Effekt  $15 \cdot 1\%$ , Stromdichte 9 Amp./mm<sup>2</sup>.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1.5	2.5	3.5	4.0	3.5
Einwage.....	0.0769	0.1826	0.2337	0.3004	0.2616
% Ag .....	72.0	75.42	76.88	79.64	82.1
Nr. ....	6	7			
cm .....	2.5	1.5			
Einwage.....	0.1951	0.1020			
% Ag .....	86.3	87.1			

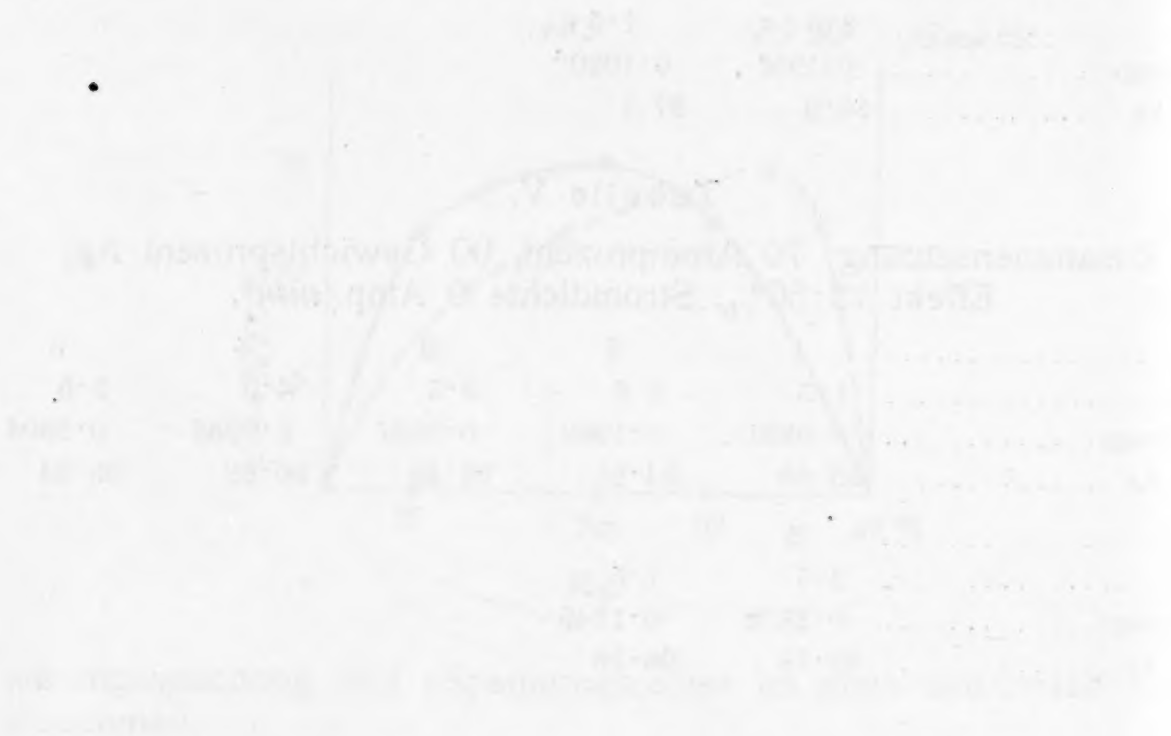
Tabelle V.

Zusammensetzung: 70 Atomprozent, 90 Gewichtsprozent Ag,  
Effekt  $12 \cdot 50\%$ , Stromdichte 9 Amp./mm<sup>2</sup>.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1.5	2.5	3.5	4.0	3.5
Einwage.....	0.0831	0.1989	0.2537	0.3365	0.2804
% Ag .....	83.66	84.21	86.43	90.62	93.34
Nr. ....	6	7			
cm .....	2.5	1.5			
Einwage.....	0.2872	0.1248			
% Ag .....	93.78	96.16			



Die Tabelle IV zeigt die Leitfähigkeit  $\kappa$  in  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  für verschiedene Salzkonzentrationen. Die Werte sind für die Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ ,  $\text{Fe}^{6+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Pa}^{4+}$ ,  $\text{Pa}^{5+}$ ,  $\text{U}^{5+}$ ,  $\text{Np}^{3+}$ ,  $\text{Np}^{4+}$ ,  $\text{Np}^{5+}$ ,  $\text{Np}^{6+}$ ,  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{5+}$ ,  $\text{Pu}^{6+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{4+}$ ,  $\text{Am}^{5+}$ ,  $\text{Am}^{6+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{4+}$ ,  $\text{Cm}^{5+}$ ,  $\text{Cm}^{6+}$ ,  $\text{Bk}^{3+}$ ,  $\text{Bk}^{4+}$ ,  $\text{Bk}^{5+}$ ,  $\text{Bk}^{6+}$ ,  $\text{Cf}^{3+}$ ,  $\text{Cf}^{4+}$ ,  $\text{Cf}^{5+}$ ,  $\text{Cf}^{6+}$ ,  $\text{Es}^{3+}$ ,  $\text{Es}^{4+}$ ,  $\text{Es}^{5+}$ ,  $\text{Es}^{6+}$ ,  $\text{Fm}^{3+}$ ,  $\text{Fm}^{4+}$ ,  $\text{Fm}^{5+}$ ,  $\text{Fm}^{6+}$ .



$$\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Li}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Bi}^{3+} < \text{Sb}^{3+} < \text{Sn}^{2+} < \text{Sn}^{4+} < \text{Pb}^{4+} < \text{Bi}^{5+} < \text{Sb}^{5+} < \text{As}^{3+} < \text{As}^{5+} < \text{V}^{3+} < \text{V}^{5+} < \text{Cr}^{6+} < \text{Mn}^{7+} < \text{Fe}^{6+} < \text{Co}^{3+} < \text{Ni}^{3+} < \text{Zn}^{3+} < \text{Cu}^{3+} < \text{Ag}^{2+} < \text{Au}^{3+} < \text{Pt}^{4+} < \text{U}^{4+} < \text{U}^{6+} < \text{Th}^{4+} < \text{Pa}^{4+} < \text{Pa}^{5+} < \text{U}^{5+} < \text{Np}^{3+} < \text{Np}^{4+} < \text{Np}^{5+} < \text{Np}^{6+} < \text{Pu}^{3+} < \text{Pu}^{4+} < \text{Pu}^{5+} < \text{Pu}^{6+} < \text{Am}^{3+} < \text{Am}^{4+} < \text{Am}^{5+} < \text{Am}^{6+} < \text{Cm}^{3+} < \text{Cm}^{4+} < \text{Cm}^{5+} < \text{Cm}^{6+} < \text{Bk}^{3+} < \text{Bk}^{4+} < \text{Bk}^{5+} < \text{Bk}^{6+} < \text{Cf}^{3+} < \text{Cf}^{4+} < \text{Cf}^{5+} < \text{Cf}^{6+} < \text{Es}^{3+} < \text{Es}^{4+} < \text{Es}^{5+} < \text{Es}^{6+} < \text{Fm}^{3+} < \text{Fm}^{4+} < \text{Fm}^{5+} < \text{Fm}^{6+}.$$

Die Tabelle V zeigt die Leitfähigkeit  $\kappa$  in  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  für verschiedene Salzkonzentrationen. Die Werte sind für die Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ ,  $\text{Fe}^{6+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Pa}^{4+}$ ,  $\text{Pa}^{5+}$ ,  $\text{U}^{5+}$ ,  $\text{Np}^{3+}$ ,  $\text{Np}^{4+}$ ,  $\text{Np}^{5+}$ ,  $\text{Np}^{6+}$ ,  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{5+}$ ,  $\text{Pu}^{6+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{4+}$ ,  $\text{Am}^{5+}$ ,  $\text{Am}^{6+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{4+}$ ,  $\text{Cm}^{5+}$ ,  $\text{Cm}^{6+}$ ,  $\text{Bk}^{3+}$ ,  $\text{Bk}^{4+}$ ,  $\text{Bk}^{5+}$ ,  $\text{Bk}^{6+}$ ,  $\text{Cf}^{3+}$ ,  $\text{Cf}^{4+}$ ,  $\text{Cf}^{5+}$ ,  $\text{Cf}^{6+}$ ,  $\text{Es}^{3+}$ ,  $\text{Es}^{4+}$ ,  $\text{Es}^{5+}$ ,  $\text{Es}^{6+}$ ,  $\text{Fm}^{3+}$ ,  $\text{Fm}^{4+}$ ,  $\text{Fm}^{5+}$ ,  $\text{Fm}^{6+}$ .

Vergleichen Sie die Tabelle IV und V. Die Werte für die Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ ,  $\text{Fe}^{6+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Pa}^{4+}$ ,  $\text{Pa}^{5+}$ ,  $\text{U}^{5+}$ ,  $\text{Np}^{3+}$ ,  $\text{Np}^{4+}$ ,  $\text{Np}^{5+}$ ,  $\text{Np}^{6+}$ ,  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{5+}$ ,  $\text{Pu}^{6+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{4+}$ ,  $\text{Am}^{5+}$ ,  $\text{Am}^{6+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{4+}$ ,  $\text{Cm}^{5+}$ ,  $\text{Cm}^{6+}$ ,  $\text{Bk}^{3+}$ ,  $\text{Bk}^{4+}$ ,  $\text{Bk}^{5+}$ ,  $\text{Bk}^{6+}$ ,  $\text{Cf}^{3+}$ ,  $\text{Cf}^{4+}$ ,  $\text{Cf}^{5+}$ ,  $\text{Cf}^{6+}$ ,  $\text{Es}^{3+}$ ,  $\text{Es}^{4+}$ ,  $\text{Es}^{5+}$ ,  $\text{Es}^{6+}$ ,  $\text{Fm}^{3+}$ ,  $\text{Fm}^{4+}$ ,  $\text{Fm}^{5+}$ ,  $\text{Fm}^{6+}$ .

Handwritten signature or initials.

# Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

## XV. Mitteilung

### Elektrolysenversuche mit Metallsulfiden, beziehungsweise Phosphiden

Von

Robert Kremann und Otto Baukovac

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1925)

Wir haben eine Reihe von Versuchen angestellt, um Sulfide oder Sulfidgemische in geschmolzenem Zustand in den in den früheren Mitteilungen beschriebenen Schamottekapillaren zu elektrolysieren, in Erwartung, daß im Hinblick auf den erheblichen Polaritätsunterschied der metalloiden Komponenten und des Metalls relativ große Elektrolyseneffekte eintreten würden, indem ja gerade die Legierungen mit Bi oder Sb als einer Komponente jeweils die größten Effekte aufwiesen. Diese Versuche schlugen durchwegs fehl.

Beim System

Fe-S

endeten die Versuche bereits beim Guß. Derselbe ist besonders bei höherer Temperatur ( $1500^{\circ}$ ) ziemlich dünnflüssig, eignet sich aber sehr schlecht zu Elektrolysierversuchen, da er immer blasig wird, woran auch ein Zusatz von Eisenphosphid nichts änderte. Die für dieses System zu engen Kapillaren füllten sich nicht mit der Legierung. Es müßten hier unbedingt Kapillaren mit bedeutend größerem Querschnitt verwendet werden. Ihre Anwendung unterblieb, da dann zur Elektrolyse notwendigerweise nicht zur Verfügung stehende Stromstärken hätten Anwendung finden müssen.

Sowohl Schmelzflüsse von

$\text{Cu}_2\text{S}$ ,

als auch binäre Gemische von

$\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{PbS}$

lassen sich zwar sehr gut gießen, auch genügt hier vollkommen ein Kapillarendurchmesser von  $1.5 \text{ mm}$ ; ein länger als einige Sekunden währender dauernder Stromdurchgang fand aber in keinem Falle statt. Der Grund der Stromunterbrechung dürfte vielleicht in der Abscheidung von Schwefel an der Anode liegen. Es zeigte sich nämlich, daß nach etwa 10 Minuten Unterbrechung die Elektrolyse wieder begann, um abermals nach einigen Sekunden wieder aufzuhören. Dies wiederholte sich mehrere Male. Es handelt sich hier also um ähnliche periodische Elektrolysenerscheinungen,

wie sie bei der Elektrolyse von wässrigen Sulfidlösungen beobachtet wurden.<sup>1</sup> Doch ist die Periodizität hier nur qualitativ angedeutet und es gelang nicht, dieselbe graphisch zu fassen.

Bei den Versuchen der Elektrolyse, einer schmelzflüssigen Legierung

### Fe-P

war es im Hinblick auf den hohen Schmelzpunkt nötig, die bei den früheren Versuchen angewendeten Schamottekapillaren durch solche aus einem feuerfesteren Material zu ersetzen. Als solches kommt Magnesit oder Maquartmasse in Betracht. Für den vorliegenden Fall wurde Magnesit gewählt. Sonst blieb die Versuchsanordnung grundsätzlich die gleiche wie bei den früheren Versuchen.

Untersucht wurde eine Legierung von Fe und P mit etwa 11% P. Sie wurde nach der von Saklatvalla<sup>2</sup> angewendeten Methode, also durch direkte Einwirkung von P auf Fe dargestellt. Nur war das Fe nicht chemisch rein, sondern möglichst reiner Blumendraht.

Die Elektrolyse wurde durch etwa 2 $\frac{1}{4}$  Stunden bei etwa 1400° durchgeführt. Ein Effekt konnte bei der angewendeten Stromdichte

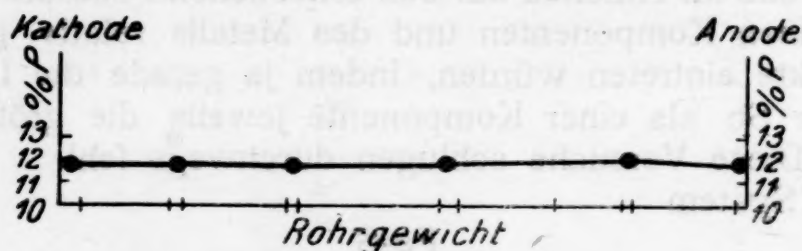


Fig. 1.

von 6.6 Amp./mm<sup>2</sup>. nicht beobachtet werden, wie aus der Wiedergabe der Versuche in Tabelle 1 und der graphischen Darstellung, Fig. 1, zu ersehen ist.

Die Analysenresultate wurden, wie bisher, derart graphisch dargestellt, daß auf der Abszisse die Rohrstücke laufend mit ihrem Gewicht eingesetzt (2 mm = 0.1 g) und über der Mitte eines jeden als Ordinate die zugehörigen Prozente P im Maßstabe 2 mm = 1% aufgetragen wurden.

Erhebliche Schwierigkeiten stellten sich der Anwendung höherer Stromdichten entgegen. Bei zahlreichen Versuchen in dieser Hinsicht ergab sich, daß bei Stromdichten über 6.6 Ampère pro Quadratmillimeter stets in ganz kurzer Zeit ein Durchbrennen des Fadens stattfindet. Die Ursache dieser Erscheinung muß in einer Reaktion liegen, die den Faden inhomogen macht, wahrscheinlich durch Entwicklung von Gasblasen, wodurch der Metallfaden stellenweise so verengt wird, daß er sich übermäßig erhitzt und schließlich durchbrennt.

Da zur Erreichung meßbarer Elektrolyseneffekte bei hochschmelzenden Legierungen immer größere maximale Stromdichten

<sup>1</sup> F. W. Küster, Zeitsch. f. anorg. Chemie, 46, 113; Koelichen, Zeitschr. f. Elektrochemie, 7, 629.

<sup>2</sup> Phosphoreisen und seine Konstitution. Von dipl. Ing. Bryamji Saklatvalla. Dissert. Berlin, Techn. Hochschule, 1908.



nötig sind, als bei niedriger schmelzenden Legierungen, — bei Legierungen, wie Pb-Ag, Cu-Al, war bei Temperaturen von  $1000^{\circ}$ , beziehungsweise  $1050^{\circ}\text{C}$ . mit den bei unserer Versuchsanordnung maximal zu erreichenden Stromdichten von  $14\text{ Amp./mm}^2$  die Grenzstromdichte noch nicht erreicht — ist es verständlich, daß mit der angewendeten Stromdichte von  $6.6\text{ Amp./mm}^2$  bei  $1400^{\circ}$  — also  $400^{\circ}$  — höher, ein Effekt nicht erreichbar war. Ein solcher würde erst bei bedeutend höheren Stromdichten eintreten. Diese können aber auf Grund unserer zahlreichen Versuche nur bei gleichzeitiger erheblicher Querschnittsvergrößerung der Kapillaren (in Verbindung mit einigen anderen Abänderungen) zur Elektrolyse dieser Legierung Verwendung finden, ein Weg, der uns leider aus technischen Gründen unzugänglich war.

Was die eingangs erwähnten Magnesitkapillaren anlangt, so wäre nur noch zu erwähnen, daß dieselben in einer eisernen Preßform aus gemahlenem, sintergebranntem Magnesit mit Zusatz von etwas Kaolin als Bindemittel gepreßt wurden. Sie hielten die erforderliche Temperatur anstandslos aus.

Als Stromzuführungen wurden Eisenstäbe, entsprechend der gelegentlich der Beschreibung der Ofenkonstruktion gemachten Ausführungen, angewendet.

Die Analyse wurde wie bisher stückweise durchgeführt, indem der P-Gehalt der in Fig. 1 mit • bezeichneten Rohrstücke durch Bestimmung als  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{ MoO}_3$  in salpetersaurer Lösung ermittelt wurde.

\*

— Tabelle 1.

+

Rohrstück		1		2		3
g-Einwage, Legierung.....	0.0625	0.423	0.0561	0.4758	0.0497	0.6446
g-Auswage $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{ MoO}_3$	0.4500		0.3986		0.3520	
% P.....	11.88		11.75		11.71	
Rohrstück		4			5	
g-Einwage, Legierung.....	0.0771	0.4966		0.0532	0.4593	0.0485
g-Auswage $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{ MoO}_2$	0.5520			0.3867		0.3490
% P.....	11.84			12.02		11.90

Rohrlänge 20 cm, Temperatur  $1400^{\circ}\text{C}$ .

Stromstärke 12 Amp.  
 Strom-dichte  $6.6\text{ Amp./mm}^2$ , Rohrquerschnitt  $1.815\text{ mm}^2$ .



# Über die Hydrolyse des Acetessigesters durch Säuren

Von

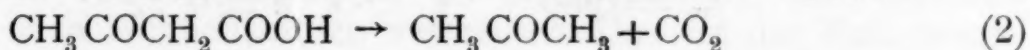
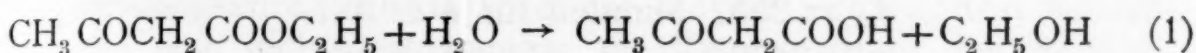
Anton Skrabal, w. M. d. Akad. d. Wiss. und Alfred Zahorka

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. November 1925)

## Messungen.

In den Untersuchungen aus unserem Institute über die Verseifung der Ketocarbonsäureester<sup>1</sup> wurde dargetan, warum die saure Hydrolyse des Acetessigesters nicht nach der üblichen Methode gemessen werden kann. Der Grund ist darin gelegen, daß der Vorgang als Folgewirkung:



verläuft und demgemäß die gebildete Carbonsäure kein Maß mehr für den verseiften Ester ist.

Man könnte einen Augenblick daran denken, die unbekannte Geschwindigkeit der Reaktion (1) aus der Kinetik der Folgewirkung zu ermitteln, überzeugt sich aber alsbald, daß dieses Verfahren nur wenig genaue Ergebnisse zu liefern vermöchte. Die Konzentration der Acetessigsäure und damit der »Titer« des Reaktionsgemisches gehen mit der Zeit durch ein Maximum. Bezeichnet  $hk_s$ , wo  $h$  die Konzentration der Katalysatorsäure (Salzsäure) und  $k_s$  die Konstante der sauren Verseifung des Acetessigesters, den Koeffizienten der ersten Reaktion und  $k$  den der zweiten,  $a$  die Anfangskonzentration des Acetessigesters und  $c_m$  die Maximalkonzentration der Acetessigsäure, so ist:<sup>2</sup>

$$c_m = \frac{a}{1-x} \left[ x^{\frac{x}{1-x}} - x^{\frac{1}{1-x}} \right] = ax^{\frac{x}{1-x}} \quad (3)$$

wo

$$x = \frac{k}{hk_s}. \quad (4)$$

Die Konstante  $k$  ist aus den Messungen von E. Widmark<sup>3</sup> bekannt. Aus der Dissoziationskonstante der Acetessigsäure folgt,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 45 (1924), 141.

<sup>2</sup> A. Skrabal, Monatshefte für Chemie 37 (1915), 137.

<sup>3</sup> Acta med. Scand. 53 (1920), 393.



daß letztere in 0·1 norm. HCl so gut wie undissoziiert, daß also das  $k$  das der undissoziierten Acetessigsäure ist. Es ist dann nach Widmark  $k = 0·00098$  (25°). Der Wert von  $k_s$  ist unbekannt, M. H. Palomaa<sup>1</sup> schätzt ihn zu  $k_s = 0·00107$  (25°), was wenigstens der Größenordnung nach sicher stimmt. Alsdann ist nach (3):

$$c_m = 0·0832 a \text{ für } h = 0·1,$$

$$c_m = 0·1428 a \text{ » } h = 0·2.$$

Macht man  $a = 0·1$ , welcher Betrag nicht wesentlich größer gewählt werden kann, so steigt der Titer für  $h = 0·1$  auf 0·1083, für  $h = 0·2$  auf 0·2143, also nur um wenige Prozente und nur wenig abhängig von  $\alpha$  und damit von  $h k_s$ .

Ebenso ungünstig liegen die Verhältnisse für die Ermittlung von  $\alpha$  aus dem Zeitpunkt  $t_m$  für den Durchgang durch das Maximum. Diese Zeit  $t_m$  berechnet sich nach der Formel<sup>2</sup>

$$t_m = \frac{1}{k - h k_s} \ln \frac{k}{h k_s} \quad (5)$$

zu

$$t_m = 2537 \text{ Minuten für } h = 0·1$$

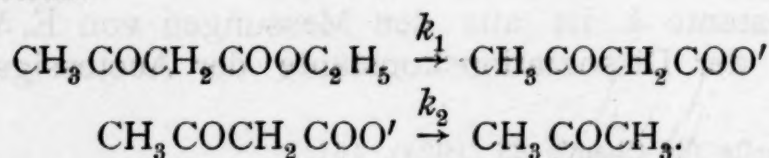
$$t_m = 1986 \text{ » » } h = 0·2,$$

also abermals nur wenig abhängig von  $h k_s$ .

Die kinetische Analyse der Folgewirkung hätte nur dann Aussicht auf den erwünschten Erfolg, wenn  $k_s$  wesentlich größer wäre.

Wir sind daher dazu übergegangen, die Konstante  $h k_s$  der Reaktion (1) nach der Formel für monomolekulare Reaktionen aus der Menge des noch vorhandenen Acetessigesters zu berechnen. Die Bestimmung des letzteren ist leicht durchzuführen, indem man in der Analysenprobe die zugegebene Katalysatorsäure, Acetessigsäure und Kohlensäure mit Natronlauge und Phenolphthalein gerade austitriert und den vorhandenen Acetessigester durch Verseifung mit Natron und Rücktitrierung mit Salzsäure bestimmt. Für alle Titrationen wählten wir einen Titrierexponenten, der der Azidität einer  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung entsprach, wodurch unsere Meßergebnisse von dem Kohlensäuregehalt des Reaktionsgemisches und der Verseifungslauge unbeeinflusst blieben, weil die vorhandene Kohlensäure immer zu Bicarbonat titriert wurde.

Für die Beurteilung der Genauigkeit des Analysenverfahrens sind folgende Überlegungen maßgebend. In der zur Bestimmung des Acetessigesters mit Natron versetzten Analysenprobe verlaufen folgende zwei Reaktionen:

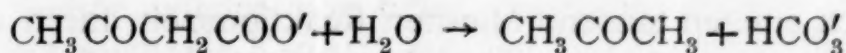


<sup>1</sup> Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom 4, Nr. 2 (1913).

<sup>2</sup> A. Skrabal, l. c.

Die erste Reaktion ist nach den bekannten Untersuchungen von H. Goldschmidt und Mitarbeitern eine solche erster Ordnung, ihre Geschwindigkeit ist von dem Überschuß an Natron unabhängig. Letzterer wurde daher in unseren Messungen gering bemessen, wodurch die Bestimmung des Acetessigesters, der sich als Differenz zweier Titrationswerte berechnet, genauer wurde. Für 25°, bei welcher Temperatur wir die Verseifung des Acetessigesters vornahmen, ist  $k_1 = 0.0186$ . Die Konstante erster Ordnung der zweiten Reaktion ist nach Widmark  $k_2 = 0.00002$ .

Titriert man, wie dies bei unseren Messungen immer geschehen, zur Azidät einer  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, so ist der Verlauf der zweiten Reaktion, entsprechend der Gleichung:



von keiner Titeränderung begleitet, für das Ergebnis der Messung also belanglos.

Erwägt man aber, daß die Titration einer stärkeren Säure, wie Acetessigsäure, genauer ist als die der schwachen Kohlensäure, so war nichtsdestoweniger die Ketonspaltung des Natriumacetacetats nach Möglichkeit zu vermeiden. Das ist der Fall, wenn man die Verseifung des Acetessigesters der Konzentration  $a$  in dem Zeitpunkt unterbricht, wo die Konzentration des Natriumacetacetats durch das Maximum  $c_m$  geht. Letzteres folgt wieder aus der Gleichung

$$c_m = a x^{\frac{x}{1-x}},$$

wo  $x = k_2 : k_1$ , zu  $c_m = 0.9928 a$ .

In diesem Zeitpunkt ist genügend genau  $c_m = a$  und daher mit einem Fehler von weniger als 1% die Menge des gebildeten Natriumacetacetats gleich der Menge des ursprünglich vorhandenen Acetessigesters.

Dieser Zeitpunkt  $t_m$  berechnet sich wieder nach der Formel

$$t_m = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

zu  $t_m = 368$  Minuten oder rund 6 Stunden.

Nach dieser Überlegung wäre also der Acetessigester zu seiner Verseifung mit einem geringen Überschuß an Natron durch 6 Stunden bei 25° stehen zu lassen und der Überschuß an Lauge nach dieser Zeit mit Salzsäure zu messen.

Berechnet man die Reaktionszeit  $T$  der ersten Reaktion für den 99%igen Ablauf, so folgt dieselbe nach

$$T = \frac{\ln 100}{k_1}$$



zu  $T = 247$  Minuten oder rund 4 Stunden. In diesem Zeitpunkt ist  $c = 0.99 a$  oder mit der angestrebten Genauigkeit  $c = a$  identisch. Durch weiteres Zuwarten wird also nicht mehr viel gewonnen. Wir haben uns daher bei den Messungen mit einer vierstündigen Wartezeit begnügt.

Wir lassen nunmehr die bei  $25^\circ$  gemachten Messungen folgen. Das verwendete Präparat war Äther acetico-aceticus D. Ap. V. 4 der Firma E. Merck.

In der ersten Spalte findet sich unter  $t_2 - t_1$  die Zeitdifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen in Minuten.

In der zweiten Spalte steht unter  $V$  die zur Austitrierung der vorhandenen Säure erforderlich gewesene Menge an  $0.1$  norm. NaOH in  $cm^3$  pro  $20 cm^3$  des Reaktionsgemisches. Wie ersichtlich, geht dieselbe nach einigen tausend Minuten Reaktionszeit durch ein Maximum, genau so, wie es die Theorie verlangt. Von den oben dargelegten theoretischen Gründen abgesehen, wäre die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit aus dem  $V$  auch deshalb nicht möglich, weil die durch Ketonspaltung sich bildende Kohlensäure nur zu einem Teile durch Evasion verlorengeht, zu einem anderen Teile aber einbasisch mittitriert wird.

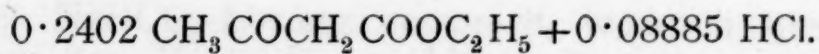
Unter  $(a-x)$  findet sich die in den austitrierten Proben nach der geschilderten Verseifungsmethode bestimmte Konzentration des Acetessigesters in Molen pro Liter.

Der Koeffizient  $k'$  ist die mit dekadischen Logarithmen errechnete Konstante erster Ordnung. Auf den natürlichen Logarithmus gebracht und auf die Einheitskonzentration der Katalysatorsäure reduziert, folgt für  $k_s$  aus dem ersten Versuch  $k_s = 0.000982$  und aus dem zweiten  $k_s = 0.000995$ . Als Generalmittel ergibt sich somit

$$k_s = 0.000989 \text{ (} 25^\circ \text{),}$$

in guter Übereinstimmung mit dem von Palomaa geschätzten Werte  $0.00107$ .

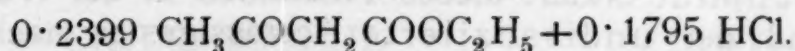
### 1. Versuch.



$t_2 - t_1$	$V$	$a - x$	$10^5 k'$
—	18.50	0.2233	—
2880	21.20	0.1743	3.74
1360	20.79	0.1545	3.85
1450	20.95	0.1360	3.82
1440	20.35	0.1208	3.58
1510	20.15	0.1058	3.81
1440	19.61	0.0933	3.79
1450	19.44	0.0823	3.76
1445	19.33	0.0723	3.90
1465	19.22	0.0635	3.84
			<hr/> 3.788



## 2. Versuch.



$t_2 - t_1$	$V$	$a - x$	$10^5 k'$
—	36.44	0.2228	—
1510	41.39	0.1714	7.54
1265	43.10	0.1364	7.83
1450	41.66	0.1046	7.96
1410	40.15	0.0810	7.87
1420	39.11	0.0631	7.64
			<hr/> 7.75

Theoretischer Teil.<sup>1</sup>

Seit der Entdeckung des Acetessigesters durch Geuther 1863 hat dieser Stoff die Chemiker noch nie zur Ruhe kommen lassen und sie immer wieder vor neue Probleme gestellt. Ein solches Problem bot auch die Kinetik seiner Verseifung, das aber nunmehr in seinen hauptsächlichsten Zügen als gelöst bezeichnet werden kann.

Die Sonderheiten, die der Acetessigester gegenüber anderen Carbonsäureestern bei seiner Verseifung aufweist, sind durch zwei Momente bedingt: durch seine schwache Säurenatur (Konstante der elektrolytischen Dissoziation  $2 \cdot 10^{-11}$ ) und den auf den Verseifungsvorgang folgenden Spaltungsvorgang der Acetessigsäure.

Für die Verseifung des Acetessigesters in stark saurer Lösung ist seine Säurenatur belanglos, dagegen ist die der Verseifung folgende Ketonspaltung der Acetessigsäure die Ursache, daß die Verseifungsgeschwindigkeit nicht nach der üblichen Methode — Titration der gebildeten Karbonsäure — gemessen werden kann. Sie kann aber, wie soeben gezeigt worden ist, aus der zeitlichen Abnahme des Acetessigesters ermittelt werden. Die Messung ergibt für die Konstante der sauren Verseifung

$$k_s = 0.000989,$$

also die Größenordnung  $10^{-3}$ , die man bei der Mehrzahl der Carbonsäureester findet.

Obiger Wert gilt für 25° und die Minute als Zeiteinheit. Diese Temperatur und Zeiteinheit gelten auch für die im folgenden angeführten Geschwindigkeitskoeffizienten.

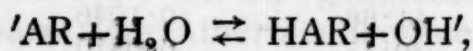
Was die alkalische Verseifung des Acetessigesters anlangt, so liegen hier die ausgezeichneten Untersuchungen von Heinr. Goldschmidt und seinen Schülern<sup>2</sup> vor. Sie haben ergeben, daß Acetessigester und Natron in der Weise miteinander unter Bildung von Natriumacetacetat reagieren, daß der im Unterschuß vorhandene und also den Umsatz bestimmende Stoff nach der ersten Ordnung verschwindet. Für die monomolekulare Konstante wurde gefunden:

$$k_1 = 0.0186.$$

<sup>1</sup> Von A. Skrabal.

<sup>2</sup> H. Goldschmidt und L. Oslan, Ber. chem. Ges. 32 (1899), 3390 und 33 (1900), 1140; H. Goldschmidt und V. Scholz, Ber. chem. Ges. 40 (1907), 624.

Goldschmidt erklärt dieses Phänomen in der Weise, daß er annimmt, daß der undissoziierte Acetessigester nach dem gewöhnlichen Zeitgesetz der alkalischen Esterverseifung mit Hydroxylion reagiert und daß diesem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang das Gleichgewicht



wo HAR den Acetessigester und 'AR sein Anion bedeutet, vorgelagert ist.

Aus dieser Annahme über den Mechanismus der Reaktion und der Dissoziationskonstanten  $2 \cdot 10^{-11}$  für HAR folgt dann für die Konstante der alkalischen Verseifung des undissoziierten Acetessigesters:

$$k_a = 28 \cdot 6.$$

Der Auffassung von Goldschmidt hat sich auch G. Ljunggren<sup>1</sup> angeschlossen und das experimentelle Material durch eine sehr genaue Messung der alkalischen Verseifung des acetessigsäuren Methyls, die dem gleichen Gesetze unterliegt, bereichert.

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen sind in der Regel mehrdeutig, worauf H. Goldschmidt<sup>2</sup> selbst, vor allem aber R. Wegscheider<sup>3</sup> wiederholt aufmerksam gemacht hat. So ließe sich der experimentelle Befund von Goldschmidt und Ljunggren auch durch die Annahme deuten, daß das Anion 'AR, der Natracetessigester, monomolekular spontan und unbeeinflusst von der Azidität und Alkalinität seiner Lösung in Natriumacetacetat und Alkohol zerfällt. Gegen diese Annahme spricht aber der Umstand, daß sich nach ihr 'AR so ganz anders verhalten würde als die übrigen Ester und Esteranionen, deren Verseifungsgeschwindigkeit der Hydronylionkonzentration proportional ist.

Zugunsten der Goldschmidt'schen Deutung des aufgefundenen Zeitgesetzes sprechen nicht nur der Umstand, daß sich nach ihr der Acetessigester gegenüber Alkali genau so verhält wie die übrigen Carbonsäureester, sondern als weiteres Moment auch die numerischen Werte von  $k_a$  für den undissoziierten Acetessigester HAR einerseits und sein Anion 'AR andererseits in ihrem Zusammenhang mit anderen, bei der Esterverseifung gemachten Erfahrungen.

Die Konstante der alkalischen Verseifung  $k_a = 28 \cdot 6$  des undissoziierten Esters fällt nämlich hinein in die beiden Konstanten  $k_a$  für Brenztraubensäureester und Lävulinsäureester:

<sup>1</sup> Ber. chem. Ges. 56 (1923), 2469.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 11 (1905), 5.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 35 (1900), 513; 36 (1901), 543; 39 (1902), 257; 41 (1902), 62. Monatsschr. f. Chem. 21 (1900), 693. Zeitschr. f. Elektrochemie 14 (1908), 133.



Ester	$k_a$
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$	110.000
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	28·6
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	7·7

und diese drei Werte von  $k_a$  stimmen mit allen Beobachtungen, die man ansonsten über den Einfluß der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Substitution gemacht hat.

Was die Konstante  $k_a$  der alkalischen Verseifung des Anions 'AR oder des Natracetessigesters anlangt, so liegen keine Messungen vor, doch läßt sich auf der Basis der Goldschmidt'schen Theorie des Verseifungsvorganges eine obere Grenze für dieses  $k_a$  leicht errechnen. Nach letzterer Theorie ist selbst in den alkalischsten Lösungen die Verseifung des Natracetessigesters langsam gegenüber der Verseifung des freien Acetessigesters. In diesen Lösungen betrug bei Goldschmidt der Überschuß an Natron gegenüber Acetessigester 0·2 Mole NaOH pro Liter. Hieraus, aus der Dissoziationskonstante  $2\cdot 10^{-11}$  des Acetessigesters und dem Ionenprodukt des Wassers folgt für  $[\text{HAR}]:[\text{'AR}]$  das Verhältnis 1:300. Nimmt man nun an, daß bei diesem Verhältnis die Verseifung des Anions keine 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> von der des undissoziierten Esters ausmacht, so ergibt sich für die Konstante der alkalischen Verseifung des Natracetessigesters als obere Grenze:

$$k_a \leq 0\cdot 0095.$$

Das Carbäthoxyl des Acetessigesters würde somit mehr als 2800mal so rasch durch Alkali verseifen als das des Natracetessigesters. Das steht im Einklang mit allen unseren bisherigen Erfahrungen über die alkalische Verseifung von Estern und Esteranionen. So verseift das Carbmethoxyl des Oxalesters 8000mal, das des Malonesters rund 50mal so rasch als das des betreffenden Esteranions.

Ist also das experimentell aufgefundene Zeitgesetz mehrdeutig, so steht kein anderer Weg offen als der, die einzelnen Deutungen hinsichtlich ihrer Übereinstimmung mit andern Erfahrungstatsachen zu prüfen und sich für jene Deutung zu entscheiden, welche sich mit diesen Tatsachen am besten verträgt. Die im gegebenen Falle durchgeführte Prüfung entscheidet zugunsten der von Goldschmidt aufgestellten Theorie der alkalischen Acetessigesterverseifung.

Vor kurzem haben sich H. von Euler und A. Ölander<sup>1</sup> für eine andere Deutung der Goldschmidt'schen Meßergebnisse ausgesprochen. Ihre Ausführungen erscheinen mir nicht überzeugend und überdies auch nicht ganz klar. Man wird daher die in Aussicht gestellten weiteren Veröffentlichungen abwarten müssen, bevor man zu ihrer Theorie Stellung nimmt.

Vor einiger Zeit ist eine Experimentalarbeit von Paul Großmann<sup>2</sup> erschienen, die sich unter anderm auch mit der alkalischen Verseifung des Acetessig-

<sup>1</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 147 (1925), 295 insbes. 307, Fußnote 3.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 109 (1924), 305.



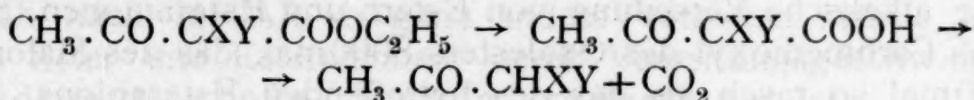
esters befaßt. Ohne von der einschlägigen Literatur Notiz zu nehmen — der Name H. Goldschmidt ist in der Abhandlung nirgends zu finden — schließt der Verfasser a priori, »daß die Reaktion nicht monomolekular sein kann, da sowohl die Natronlauge wie der Ester die Konzentration ändern«, und sagt dann weiters, »daß eine bimolekulare Reaktion vorzuliegen scheint«. Ich habe die Messungen von P. Großmann, die nicht den Eindruck großer Präzision erwecken, monomolekular durchgerechnet und finde, unter Weglassung der sichtlich fehlerhaften Werte, für 25° im Mittel ein  $k_1$ , das mit dem  $k_1 = 0.0186$  von Goldschmidt gut übereinstimmt, und aus den 35°-Versuchen im Durchschnitt  $k_1 = 0.051$  (35°).

Die Spaltung der Acetessigsäure spielt bei der alkalischen Verseifung ihres Esters eine untergeordnete Rolle, was darin seinen Grund hat, daß die Ketonspaltung in saurer Lösung sehr viel rascher vor sich geht als in alkalischer. Die Kinetik der Ketonspaltung ist von E. Widmark mit dem Ergebnis untersucht worden, daß die Geschwindigkeit dieser Spaltung an sich eine von der Azidität unbeeinflusste ist, und daß die Wirkung der Azidität darauf zurückzuführen ist, daß die undissoziierte Acetessigsäure rund 50mal rascher spaltet als ihr Anion.

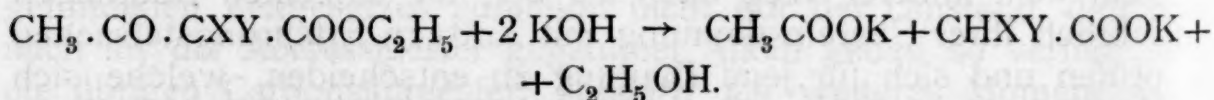
Der Ketonspaltung steht bekanntlich die Säurespaltung zur Seite. Weil letztere mit zunehmender Alkalinität die Oberhand gewinnt, habe ich früher geschlossen, daß die Säurespaltung eine durch Hydroxylion beschleunigte Reaktion sein müsse.

Es sind aber noch zwei andere Erklärungen denkbar. Zunächst wäre es möglich, daß die Säurespaltung gar nicht an dem Verseifungsprodukt, sondern an dem unverseiften Acetessigester, beziehungsweise seinen Derivaten, statthat. Diese Auffassung führt auf J. Wislicenus<sup>1</sup> zurück.

Nach Wislicenus erfolgt die Ketonspaltung an dem Verseifungsprodukt, entsprechend dem Schema:



die Säurespaltung an dem unverseiften Ester:



Vor kurzem haben aber H. von Euler und A. Ölander<sup>2</sup> experimentell gezeigt, daß auch die Acetessigsäure selbst der Säurespaltung unterliegt, und zwar in sehr stark alkalischer Lösung (2- bis 13-normal). Sie bringen diesen Tatbestand mit der zweibasischen Dissoziation der Acetessigsäure in Zusammenhang. Während der Acetessigester eine einbasische Säure (Konstante  $2 \cdot 10^{-11}$ ) ist, ist die Acetessigsäure zweibasisch. Für die erste Konstante fanden E. Widmark und Mitarbeiter  $3 \cdot 16 \cdot 10^{-4}$ , für die zweite Euler und Ölander als vorläufigen Wert  $2 \cdot 10^{-13}$ .

<sup>1</sup> Lieb. Ann. Chem. 190 (1878), 257.

<sup>2</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 147 (1925), 295. Hier auch die ganze Literatur über die Spaltung der Acetessigsäure.

Das Gesamtphänomen läßt sich dann in der Weise erklären, daß die undissoziierte Acetessigsäure  $H_2A$  und ihr primäres Anion  $HA'$  der Ketonspaltung, das sekundäre Anion  $A''$  der Säurespaltung unterliegt. Alle drei Vorgänge sind monomolekular und vom Säuregrade unabhängig.

Zum Schlusse will ich noch den Einwendungen begegnen, die die Herren S. C. J. Olivier und G. Berger gegen meine Kritik<sup>1</sup> ihrer Arbeit<sup>2</sup> vor kurzem gemacht haben.<sup>3</sup> Im allgemeinen sind derartige Polemiken unfruchtbar, unsere Auffassungen haben aber soviel Berührungspunkte, daß ich hoffen kann, daß wir ins reine kommen werden. Zur Vereinfachung des Verfahrens will ich meine Anschauung und die Bemerkungen, die ich zu den Arbeiten und Äußerungen von Olivier und Berger zu machen habe, punktweise vorbringen.

1. Im Anschluß an ältere Arbeiten über Esterverseifung, namentlich von R. Wegscheider,<sup>4</sup> vertrete ich den Standpunkt, daß das Zeitgesetz

$$\frac{dx}{dt} = (k_w + k_s[H'] + k_a[OH']) (a-x) = k(a-x)$$

ein sehr allgemein gültiges Zeitgesetz ist, dem nicht nur die Ester, Säureanhydride und Äther bei ihrer Verseifung,<sup>5</sup> sondern auch viele andere Reaktionen in wässrigem Medium gehorchen.<sup>6</sup> Nur die absoluten und relativen Werte von  $k_w$ ,  $k_s$  und  $k_a$  sind in den einzelnen Fällen verschieden.

2. Es besteht somit die Aufgabe, die drei Konstanten  $k_w$ ,  $k_s$  und  $k_a$  der unkatalysierten Reaktion oder »Wasserverseifung«, der sauren Verseifung und der alkalischen Verseifung aus kinetischen Messungen *ihrem Zahlenwerte nach* festzustellen. Die Aufgabe ist in bezug auf alle Konstanten nicht immer lösbar. Ist nämlich in dem Ausdruck

$$k = k_w + k_s[H'] + k_a[OH']$$

eines der drei Glieder unter allen experimentell realisierbaren Verhältnissen der Azidität verschwindend klein gegenüber den anderen, so ist es prinzipiell unmöglich, die Konstante dieses Gliedes zu ermitteln.

Die Konstanten, die gemessen werden können, sollen aber festgestellt werden. Namentlich ist es leicht, hohe Werte von  $k_s$  und  $k_a$  nach den seit Jahren an unserem Institut geübten Puffermethoden zu messen. Die von Olivier und Berger 1925 hervorgehobenen Schwierigkeiten, die die Messung von  $k_a$  rasch alkalisch verseifender Ester bieten sollen, vermag ich daher nicht anzuerkennen.

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chem. 45 (1924), 141.

<sup>2</sup> Rec. trav. chim. 41 (1922), 637. Wird als »Olivier und Berger 1922« bezeichnet.

<sup>3</sup> Rec. trav. chim. 44 (1925), 643. Als »Olivier und Berger 1925« bezeichnet.

<sup>4</sup> Zeitschr. physik. Chem. 41 (1902), 52.

<sup>5</sup> A. Skrabal und O. Ringer, Monatsh. f. Chem. 42 (1921), 9 bes. 30.

<sup>6</sup> A. Skrabal, Almanach der Akad. der Wiss. Wien 75 (1925).



3. Die von Olivier und Berger 1925 angestellten Rechnungen und ihre Ergebnisse sind nicht neu, sie finden sich unter anderem auch in meinen Arbeiten.<sup>1</sup> Neu ist nur die Reduktion von  $k$  auf die Minimalgeschwindigkeit  $k_{\min}$  als Einheit und die Reduktion von  $[H^+]$  auf die Azidität der Minimalgeschwindigkeit. Aber auch diese Reduktionen bieten nichts neues in Ansehung des Olivier und Berger vorschwebenden Zieles: Nachweis des Gliedes  $k_n$ . Nach wie vor liegt eine Wasserverseifung vor, wenn sich in dem Gebiete der Azidität, in welchem die Verseifung gemessen wird, der Verseifungsvorgang ohne das Glied  $k_n$  mathematisch nicht beschreiben läßt. Insbesondere ist es ganz selbstverständlich, daß für die Verseifung des Benzylchlorids, die in dem Gebiet  $[H^+] = 0.0112$  bis  $[H^+] = 0.536$  ein  $k = \text{konstant}$  ergibt, das  $k = k_n$  ist, was keines umständlichen Beweises bedarf.

4. Die von Olivier und Berger 1925 angeführten Arbeiten über Verseifung von Mineralsäureestern und noch andere sind mir sehr wohl bekannt. Sie stehen aber an Zahl zurück gegenüber den Arbeiten über Carbonsäureester. Das Verhältnis verschiebt sich noch mehr zuungunsten der Mineralsäureester, wenn man nur jene Arbeiten berücksichtigt, die zu numerischen Werten der drei typischen Verseifungskonstanten geführt haben. Ich muß daher dabei bleiben, daß über Carbonsäureester mehr experimentelles Material vorliegt als über Mineralsäureester.

5. Der Verseifung der Trichloressigsäureester folgt die Spaltung der Trichloressigsäure, welche letztere Reaktion wiederholt gemessen wurde,<sup>2</sup> als Folgewirkung. Wir haben diese Spaltung auch bei der Hydrolyse des  $CCl_3COOC_2H_5$  in 50%igem Aceton, selbst bei 25°, aus der Titerabnahme feststellen können, die nach einigen Tagen zu beobachten war. Es wäre Sache von Olivier und Berger gewesen, in ihren Arbeiten von 1922 und 1924 den Nachweis zu erbringen, daß diese Folgewirkung unter den von ihnen gewählten Bedingungen und bei der Kürze der beobachteten Reaktionszeit (300 Minuten) für den Verseifungsvorgang belanglos ist. Nachdem sie diesen Nachweis 1925 nachgeholt und experimentell belegt haben, ziehe ich meine Bedenken zurück und halte durch ihre Messungen am Trichloressigester das Bestehen einer Wasserverseifung neben einer sauren Verseifung für erwiesen.

Unter der weitgehenden »Mineralisierung« habe ich tatsächlich etwas anderes verstanden als den Umstand, daß sich die Trichloressigsäure hinsichtlich ihrer Stärke den starken Mineralsäuren nähert, sondern vielmehr die Tatsache, daß die typischen organischen Eigenschaften mehr oder weniger zurücktreten und den anorganischen oder mineralischen Platz machen, wenn man in den Stammsubstanzen der organischen Chemie, den Kohlenwasserstoffen, weitestgehend Substitutionen vornimmt, wie z. B.  $CH_4 \rightarrow CCl_4$ ,  $CH_4 \rightarrow CO_2$ ,  $CH_4 \rightarrow CO(NH_2)_2$ ,  $CH_3CH_3 \rightarrow CCl_3COOH$  usw. Das nur nebenbei, weil ganz belanglos für den Kernpunkt der Streitfragen.

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chem. 42 (1921), 31; Zeitschr. f. physik. Chem. 111 (1924), 116.

<sup>2</sup> Vgl. unter anderm W. Timofeew und L. Kobosew, Journ. russ. phys. chem. Ges. 36 (1904), 255 nach Phys. chem. Zentralbl. 1 (1904), 455 und R. C. Banerji und N. R. Dhar, Zeitschr. anorg. Chem. 134 (1924), 172.



6. An dem Brenztraubensäureester haben wir gezeigt, daß seine Verseifung durch Wasser allein dem Hauptumsatze nach als eine saure Verseifung dargestellt werden kann. Wir hielten unsere Messungen und Berechnungen für zu ungenau, um aus ihnen zu Anfang der Reaktion auf das Bestehen einer Wasserverseifung schließen zu können, daß  $k_w = 0$ , haben wir nicht gesagt. Olivier und Berger 1925 operieren mit unseren Meßresultaten und kommen im wesentlichen zu dem Schlusse, daß sie zu ungenau sind, um aus ihnen auf das Bestehen keiner Wasserverseifung schließen zu können. Einen Unterschied in diesen beiden Schlußweisen vermag ich nicht zu ersehen.

7. Wogegen ich Stellung genommen habe, war die Gleichsetzung von »Wasserverseifung« mit »Verseifung durch Wasser allein«. Unter Hinweis auf ältere Arbeiten habe ich dargetan, daß sich die Verseifung durch Wasser allein sehr häufig lediglich durch die Glieder  $k_s[H']$  und  $k_a[OH']$ , also ohne das Glied  $k_w$ , mathematisch genügend genau beschreiben läßt. In neuerer Zeit hat A. B. Manning<sup>1</sup> in einer vorbildlichen Arbeit am Ameisensäureäthylester gezeigt, daß sich seine Verseifung durch Wasser allein als eine saure Verseifung repräsentiert. Der von ihm gefundene Wert  $k_s = 0.185$  stimmt auch überein mit dem Wert  $k_s = 0.187$ , den M. H. Palomaa<sup>2</sup> in salzsaurer Lösung gefunden hat.

Mit der »Wasserverseifung« steht die Sache so. Ist  $k_w$  sehr viel größer als  $2\sqrt{w k_s k_a}$  — wo  $w$  das Ionenprodukt des Wassers bedeutet —, so ist die Wasserverseifung sehr leicht festzustellen (Beispiel: Benzylchlorid). Ist  $k_w$  verschwindend klein gegenüber  $2\sqrt{w k_s k_a}$ , so kann es gar nicht gemessen werden, auch wenn es endlich, von Null verschieden ist. Bei Estern mit hohen Werten von  $k_s$  und  $k_a$ , die also sauer und alkalisch sehr rasch verseifen, kann das  $k_w$  sogar einen sehr beträchtlichen Wert haben und dennoch unmeßbar klein sein. Sind schließlich  $k_w$  und  $2\sqrt{w k_s k_a}$  von gleicher Größenordnung, so vermögen wir den Wert von  $k_w$  nur aus Präzisionsmessungen bei der Azidität des Verseifungsminimums, d. i. bei  $[H'] = \sqrt{w k_s^{-1} k_a}$ , zu ermitteln. Dieser letztere Fall ist experimentell der heikelste, um ihn zu erledigen, muß man entweder  $k_s$  und  $k_a$  kennen, oder, was auf dasselbe hinausläuft, die Azidität des Verseifungsminimums aufsuchen. Nur dieser letztere Fall bietet experimentelle Schwierigkeiten, von ihm habe ich gesagt, daß seine Erledigung die Kenntnis von  $k_s$  und  $k_a$  zur Voraussetzung hat, woran die theoretischen Erörterungen von Olivier und Berger 1925 nichts zu ändern vermögen.

Ganz und gar unzulässig ist es aber, lediglich aus der langsameren oder rascheren Verseifung durch Wasser allein auf den Wert der Konstante  $k_w$  der Wasserverseifung zu schließen. Das machen aber Olivier und Berger, und zwar in ganz ausgedehntem Maße, bei der experimentellen Begründung ihrer Verseifungstheorie.

Nach der Theorie von Olivier und Berger soll das Verhältnis  $k_w:k_s$  bei den einzelnen Estern mit zunehmender Säurestärke der Säurekomponente und zunehmender Negativität der Alkoholkomponente des Esters wachsen.

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. 119 (1921), 2079.

<sup>2</sup> Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom. 4 (1913), Nr. 2.

Olivier und Berger 1922 und 1925 sehen eine Stütze ihrer Theorie in dem von J. J. Sudborough geprüften Verhalten der Äthylester der Propionsäure, Lävulinsäure und Brenztraubensäure bei der Verseifung durch Wasser allein einerseits und durch Säuren anderseits. Nun ist nach allem, was wir wissen, die Verseifung der genannten Ester durch Wasser allein dem Hauptumsatze nach sicher eine saure Verseifung, ihre Geschwindigkeit daher nicht  $k_n$ , sondern  $[H']k_s$ , welches Produkt wir mit  $(k_n)$  bezeichnen wollen. Ist  $x$  die Umsatzvariable der Reaktion oder die gebildete Carbonsäure und  $\delta$  die Dissoziationskonstante der letzteren, so ist mit genügender Annäherung  $[H'] = \sqrt{\delta x}$ , daher  $(k_n) = k_s \sqrt{\delta x}$  und  $(k_n):k_s = \sqrt{\delta x}$ . Damit stimmen auch die experimentellen Befunde gut überein, namentlich wenn man berücksichtigt, daß das  $x$  in den einzelnen Versuchen nicht gleich ist. Daß  $\sqrt{\delta x}$  mit  $\delta$  wächst, kann aber doch unmöglich als experimentelle Bestätigung einer Theorie angesehen werden.

Etwas vorsichtiger geht bereits G. Berger<sup>1</sup> zu Werke, indem er zur Ermittlung der »reinen, nichtkatalysierten Verseifungsgeschwindigkeit« die bei Abwesenheit einer Katalysatorsäure gefundene Konstante auf die Zeit Null extrapoliert. Selbstverständlich wird auch damit nicht  $k_n$ , sondern wieder eine Größe gemessen, die ich mit  $(k_n)$  bezeichnen will und die mit dem  $k_n$  sehr häufig nichts zu tun hat. Sie ist  $(k_n) = k_n + k_s[H'] + k_a[OH']$  zur Nullzeit und wird im höchsten Maße von den unvermeidlichen Verunreinigungen in sehr unkontrollierbarer Weise abhängig sein. Da kein Stoff von seinen Zersetzungsprodukten absolut frei ist, die von Berger untersuchten 20 Ester wenigstens Spuren ihres Alkohols und ihrer Carbonsäure enthalten mußten, die untersuchten Ester aber alle saure Verseifung zeigen, so ist in dem Ausdruck für  $(k_n)$  hauptsächlich das zweite Glied geschwindigkeitsbestimmend. Es kann daher nicht überraschen, daß  $(k_n):k_s$  mit der Stärke der Carbonsäure und der Negativität des Alkohols der 20 Ester ansteigend gefunden wurde.

Angenommen — aber nicht zugegeben —, daß in den Berger'schen Versuchen sowohl das Lösungsmittel (wässriger Alkohol) als auch die Ester absolut rein waren, so führt auch hier die Extrapolation auf die Nullzeit nicht zu dem Werte  $k_n$ , sondern zu jenem  $(k_n)$ , das der Azidität der reinen Esterlösung entspricht. Da die Ester selbst alle schwache Säurenatur besitzen, die bei den einzelnen Estern sicher sehr variiert, so führt die Extrapolation nicht einmal zu Geschwindigkeitswerten für gleiche Azidität.

Man kann daher nicht sagen, daß Olivier und Berger, was die Ester mit geringer Wasserverseifung anlangt, irgendwelchen experimentellen Beitrag zur Stützung ihrer Theorie geliefert haben.

Berger 1924 verweist auch auf die Schwierigkeiten, die die exakte Durchrechnung von Verseifungsversuchen in nichtwässrigem Medium bietet. Dieser Schwierigkeiten bin ich mir seit jeher bewußt gewesen und das war der Grund, warum ich meine Messungen, die ebenfalls der Theorie des Verseifungsvorganges gelten, auf wässrige Lösungen erstreckte und die Unannehmlichkeiten der letzteren, vor allem die geringe Wasserlöslichkeit der Ester, mit in den Kauf nahm.

8. Die Verseifungstheorie von Olivier und Berger nahm von folgender These ihren Ausgang: »Die Hydrolyse von Estern, die sich von starken Säuren herleiten, wird durch Wasserstoffion nicht katalysiert.« Unter den starken Säuren verstehen Olivier und Berger solche, »von welchen man keine Dissoziationskonstante berechnen kann«, die also dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz nicht gehorchen. Ich muß hier noch einmal betonen, daß ich diese These nicht angefochten habe. Wogegen ich mich gewendet habe, das war die Verallgemeinerung der These.

<sup>1</sup> Rec. Trav. chim. 43 (1924), 163. Als »Berger 1924« bezeichnet.



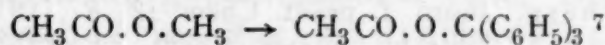
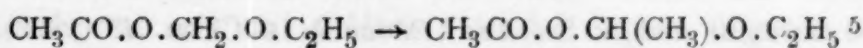
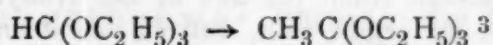
Eine solche Verallgemeinerung haben aber Olivier und Berger im Sinne. Das geht ganz deutlich aus folgenden Bemerkungen von Berger 1924 hervor: »Es lag an der Hand zu erwarten, daß die beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen auch bei den übrigen Estern von der Stärke der Säure des Esters abhängen würde, was schon Olivier und Berger 1922 vermutet und an der Hand von Literaturbeispielen wahrscheinlich gemacht«. Und ferner: »Es ergibt sich also die Beziehung, daß die durch Wasserstoffionen verursachte Beschleunigung der Esterseifung mit der Stärke der Säure des Esters fällt.«

Gegen diese Verallgemeinerung der ursprünglichen These habe ich geltend gemacht, daß man zyklische Ester, wie die Lactide und  $\beta$ -Lactone, kennt, die durch einen relativ hohen Wert von  $k_w$  ausgezeichnet sind, deren Verseifung durch Wasserstoffion also nicht oder nur wenig beschleunigt wird, obwohl sie sich von schwachen Säuren herleiten. Auf diese meine Einwendung haben Olivier und Berger 1925 gar nicht reagiert.

9. Der Theorie von Olivier und Berger will ich nun meine Auffassung gegenüberstellen. Sie fußt auf einer breiteren Basis, indem neben den Estern auch die Äther und Säureanhydride mit einbezogen werden. Dabei kann ich mich auf P. E. Verkade<sup>1</sup> berufen, dessen Anschauung auch von Berger 1924 geteilt zu werden scheint.

Ich habe nun gezeigt, daß, während die absoluten Werte von  $k_w$ ,  $k_s$ ,  $k_a$  bei den verschiedenen Stoffen mit Äthersauerstoff in sehr uneinheitlicher Weise mit der chemischen Konstitution und der Säurestärke der Komponenten variieren, das  $k_w$  im Verhältnis zu  $k_s$  und  $k_a$  gewinnt, wenn in die verseifende Molekel raumerfüllende Gruppen eingeführt werden, durch Ringschluß eine Spannung erzeugt, in schon bestehenden Ringen durch Änderung des Ringschlusses die Spannung erhöht oder durch Substitution eine Doppelbindung hergestellt wird.<sup>2</sup> Diese Maßnahmen sind namentlich dann besonders wirksam, wenn durch sie ein Kohlenstoffatom betroffen wird, das den Äthersauerstoff trägt.

Hier einige Beispiele:



<sup>1</sup> Chem. Weekblad 11 (1914), 754.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 111 (1924), 104.

<sup>3</sup> A. Skrabal und M. Baltadschiewa, Monatsh. f. Chem. 45 (1924), 19.

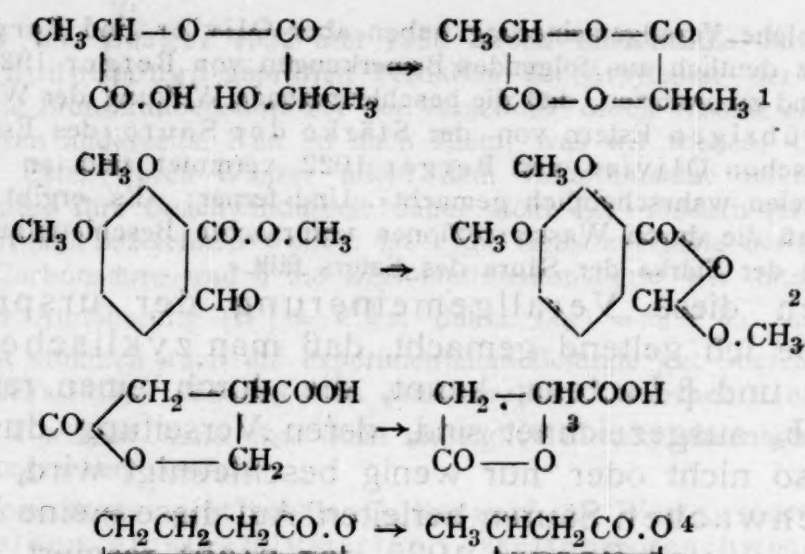
4 „ „ „ „ 45 (1924), 95.

<sup>5</sup> A. Skrabal, E. Brunner und H. Airoidi, Zeitschr. physik. Chem. 111 (1924), 109.

<sup>6</sup> A. Skrabal, Monatsh. f. Chem. 43 (1922), 493. Hier auch die übrige Literatur.

<sup>7</sup> M. Gomberg und G. T. Davis, Ber. chem. Ges. 36 (1903), 3924.





Die linksstehenden Stoffe zeigen entweder keine meßbare Wasserverseifung oder nur eine sehr langsame, die rechtsstehenden hingegen eine sehr erhebliche, der hohe Wert ihres  $k_w$  geht entweder aus den vorliegenden Messungen oder ganz unzweideutig aus ihrem qualitativen Verhalten hervor.

Nach meiner Theorie sollen die Verhältnisse  $k_w:k_s$  und  $k_w:k_a$  bei den rechtsstehenden Stoffen größer sein als bei den linksstehenden derselben Zeile. Weil das  $k_w$  der letzteren infolge seiner Kleinheit noch nicht gemessen wurde, ist eine zahlenmäßige Überprüfung meiner Auffassung dermalen noch nicht durchführbar.

Nur in dem Falle Äthylacetat  $\rightarrow$  Essigsäureanhydrid ist dies einigermaßen möglich. Neuere Messungen von K. G. Karlsson<sup>5</sup> haben es wahrscheinlich gemacht, daß Äthylacetat ein  $k_w$  von der Größenordnung der Minimalgeschwindigkeit  $2\sqrt{nk_s k_a} = 4 \cdot 2 \cdot 10^{-8}$  hat, woraus für das Verhältnis  $k_w:k_a$ , wieder der Größenordnung nach,  $6 \cdot 27 \cdot 10^{-9}$  folgt. Vom Acetanhydrid hingegen kennt man nur die Konstante der Wasserverseifung  $k_w = 0.19$ . Was die alkalische Verseifung anlangt, läßt sich aber als obere Grenze  $k_a \leq 4 \cdot 4 \cdot 10^6$  ermitteln,<sup>6</sup> woraus für das Verhältnis folgt  $k_w:k_a \geq 4 \cdot 32 \cdot 10^{-8}$ , also tatsächlich größer als  $6 \cdot 27 \cdot 10^{-9}$  beim Äthylacetat. Auch für das  $k_s$  des Anhydrids läßt sich eine obere Grenze gewinnen. Aus ihr ergibt sich, daß  $k_w:k_s$  beim Acetanhydrid selbst der Größenordnung nach sehr viel größer ist als beim Äthylacetat.

<sup>1</sup> O. Ringer und A. Skrabal, Monatsh. f. Chem. 43 (1922), 507.

<sup>2</sup> R. Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 13 (1892), 252 und 702; E. Erdmann, Ber. chem. Ges. 31 (1898), 356.

<sup>3</sup> B. Holmberg, Journ. f. prakt. Chem. [2] 87 (1913), 456 und 88 (1913), 553. Hj. Johansson, Zeitschr. physik. Chem. 79 (1912), 621 und 81 (1913), 573. B. Holmberg, Svensk. Kemisk Tidskrift 30 (1918), 190 und 215. In unseren Einheiten und für 25° ist für die Paraconsäure  $k_s = 0.00883$  und  $k_a = 43$ . Aus den Versuchen von Holmberg berechne ich für das  $\beta$ -Lacton der inaktiven Äpfelsäure  $k_w = 0.00035$  und  $k_s = 0.00096$ , seine alkalische Verseifung ist sehr rasch.

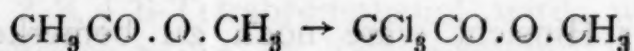
<sup>4</sup> Hj. Johansson, Kungl. Fysiog. Sällsk. Handl. N. F., Bd. 27, Nr. 8 nach Chem. Centralbl. 1916, II, 557. Hj. Johansson und H. Sebelius, Ber. deutsch. chem. Ges. 51 (1918), 480. Hj. Johansson und S. M. Hagman, Ber. chem. Ges. 55 (1922), 647.

<sup>5</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 145 (1925), 1. Vgl. auch H. von Euler und A. Ölander, Zeitsch. f. anorg. Chem. 147 (1925), 295. Fußnote.

<sup>6</sup> A. Skrabal, Monatsh. f. Chem. 43 (1922), 493.

Die rechtsstehenden, durch erhebliche Wasserverseifung gekennzeichneten Molekeln stellen gegenüber den linksstehenden Zustände höherer intramolekularer Spannung vor. Damit laufen auch die Affinitätsverhältnisse parallel. Die Verseifung der rechtsstehenden Stoffe ist affiner, weniger reversibel, als die der linksstehenden. In der Tat ist die Hydrolyse des Essigsäureanhydrids in viel geringerem Maße umkehrbar als die des Äthylacetats und dasselbe gilt für Lactid und Lactylmilchsäure. Am deutlichsten zeigen sich aber die Unterschiede bei den Lactonen. Während die Hydrolyse der  $\beta$ -Lactone, wie Lactoäpfelsäure und  $\beta$ -Butyrolacton, keine Anzeichen einer Umkehrbarkeit zeigt, ist die der  $\gamma$ -Lactone, wie Paraconsäure und  $\gamma$ -Butyrolacton, im höchsten Maße reversibel.

10. Die mit der Einführung raumerfüllender Gruppen oder Herstellung von Doppelbindungen verknüpfte Spannungserhöhung wird sich in ihrer Auswirkung auf den Verseifungsvorgang weniger geltend machen, wenn durch sie ein Kohlenstoffatom betroffen wird, das sich in  $\beta$ -Stellung zum Äthersauerstoff befindet:



Nichtsdestoweniger haben wir auch in diesem Falle ein Ansteigen, wenn auch ein geringeres, der Verhältnisse  $k_w:k_a$  und  $k_w:k_s$  zu erwarten.

Daß das letztere Verhältnis beim Trichloressigsäuremethylester größer ist als beim Essigsäuremethylester, erscheint durch die Messungen von Karlsson einerseits, Olivier und Berger anderseits so gut wie sichergestellt. Was das zweite Beispiel anlangt, so haben wir keine Kenntnis von  $k_w$  beim Propionsäure- und Brenztraubensäureester. Olivier und Berger 1925 haben Messungen am Brenztraubenester in Aussicht gestellt.

11. Die »Spannungstheorie« vermag die Erscheinungen auf dem ganzen weiten Gebiete der Stoffe mit Äthersauerstoff zu erklären. Auf der anderen Seite ist aber nicht zu verkennen — und darin stimme ich mit Olivier und Berger überein —, daß die Ester starker Säuren durch relativ hohe Werte der Konstante der Wasserverseifung gekennzeichnet sind. Die Brücke, die von der »Spannungstheorie« zur »Säuretheorie« von Olivier und Berger führt, sehe ich in der Werner'schen Koordinationslehre. Nach letzterer sind die starken Säuren, wie die starken Elektrolyte überhaupt, dadurch charakterisiert, daß sich die ionogen gebundenen Atome und Atomgruppen in der zweiten Sphäre um das Zentralatom befinden. Nur dann, wenn die raumerfüllenden Liganden alle Koordinationsstellen bereits besetzt haben, werden weitere Atome und Atomgruppen ionogen gebunden. In diesem Sinne wird man sowohl die gelösten starken Säuren als auch ihre Ester als Molekülgebilde mit starker intramolekularer Spannung



auffassen können, die sich bei den starken Säuren in ihrer Ionisation, bei ihren Estern in der relativ raschen Wasserverseifung auswirkt.

12. Zusammenfassend ist also folgendes zu sagen: Sowohl die »Säuretheorie« von Olivier und Berger als auch meine »Spannungstheorie« wollen Auskunft geben über die relativen Werte der unkatalysierten Verseifungsgeschwindigkeit, das sind die Verhältnisse  $k_n:k_s$  und  $k_n:k_a$ . Die Säuretheorie bringt letztere mit der Säurestärke der Esterkomponenten, die Spannungstheorie mit der intramolekularen Spannung der verseifenden Molekel in Zusammenhang. Die Säuretheorie erklärt die Erscheinungen bei der Verseifung der Ester starker Säuren, versagt aber in all den nicht seltenen Fällen, wo Abkömmlinge schwacher Säuren durch rasche Wasserverseifung ausgezeichnet sind. Die Spannungstheorie demhingegen erklärt die Erscheinungen auf dem ganzen weiten Gebiete der Verseifung der Stoffe mit Äthersauerstoff und im Verein mit der Koordinationslehre auch die rasche Wasserverseifung der Ester starker Säuren.

In formaler Hinsicht wäre noch zu bemerken, daß Olivier und Berger bei der zahlenmäßigen Überprüfung ihrer Theorie ziemlich willkürlich vorgehen, während ich für die Konstante  $k_n$  nur den wirklichen Koeffizienten der unkatalysierten Reaktion oder Wasserverseifung gelten lasse.

### Zusammenfassung.

1. Es wird die Geschwindigkeit der sauren Verseifung des Acetessigsäureäthylesters aus der zeitlichen Abnahme der Esterkonzentration gemessen und für 25° und die Minute  $k_s = 0.000989$  gefunden.

2. Es wird die Theorie der alkalischen Verseifung des Acetessigsesters und die Theorie der Keton- und Säurespaltung besprochen.

3. Im Anschluß an eine von S. C. J. Olivier und G. Berger geübte Kritik wird die Frage erörtert, wann das Phänomen der unkatalysierten oder der Wasserverseifung zu beobachten ist.



# Über einige Tri- und Tetrahalogenphenole

## XVIII. Mitteilung über Bromphenole<sup>1</sup>

Von

Moritz Kohn und Severin Sußmann

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1925)

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Tribrom-resorzinmonomethyläther entsteht, wie in der VIII. Mitteilung über Bromphenole von M. Kohn und G. Löff<sup>2</sup> berichtet worden ist, das 3-Methoxy-1-Oxy-2, 4-Dibrom-6-Nitrobenzol (I).

Auch das 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol wird, wie zu erwarten stand, von salpetriger Säure in Eisessiglösung leicht angegriffen. Man erhält dabei ein gelbes Tribrom-*o*-Nitrophenol, welches auf Grund seiner Bildungsweise entweder das 1-Oxy-2-Nitro-3, 4, 6-Tribrombenzol (II) oder das 1-Oxy-6-Nitro-2, 3, 4-Tribrombenzol (III) sein kann. Die Entscheidung, welche dieser beiden Substanzen vorliegt, ist auf folgendem Wege gelungen: Von M. Kohn und S. Straßmann<sup>3</sup> ist, wie in der IX. Mitteilung über Bromphenole dargelegt worden ist, das *m*-Bromphenol einer vorsichtigen Bromierung mit 2 Molen Brom unterworfen worden, wobei ein neues Tribromphenol gewonnen wurde, welches entweder das 1-Oxy-2, 3, 4-Tribrombenzol oder das 1-Oxy-3, 4, 6-Tribrombenzol oder das 1-Oxy-2, 3, 6-Tribrombenzol sein kann.

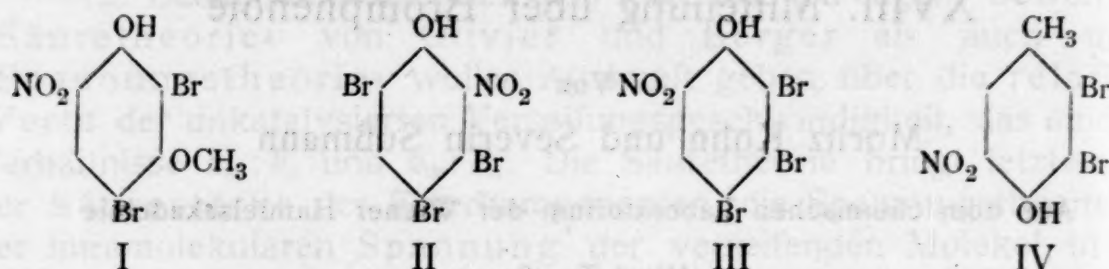
Das neue Tribromphenol ist bereits von M. Kohn und S. Straßmann in das Anisol umgewandelt und das Anisol nitriert worden. Dasaufdem genannten Wege gewinnbare Mononitrotribromanisol wurde von uns neuerlich ausgehend vom *m*-Bromphenol nach den Angaben von M. Kohn und S. Straßmann dargestellt. Die Entmethylierung dieses Tribromnitroanisols durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure in eisessigsaurer Lösung ergab ein intensiv gelbes Tribromnitrophenol, also ein *o*-Nitrophenol, welches sich identisch erweist mit dem im Vorangehenden erwähnten Tribrom-*o*-Nitrophenol, welches bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol durch Austausch einer zum Hydroxyl *o*-ständigen Nitrogruppe gegen ein Bromatom hervorgeht.

<sup>1</sup> XVII. Mitteilung: M. Kohn und L. Schwarz, Darstellung gebromter  $\alpha$ -Naphthochinone. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1925.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 45, 592 (1924).

<sup>3</sup> » » » 45, 599 (1924).

Unser nach den beiden geschilderten Methoden zugängliches Tribrom-*o*-Nitrophenol stimmt jedoch auch in allen Eigenschaften überein mit dem von Jackson und Fiske<sup>1</sup> entdeckten 6-Nitro-1-Oxy-2, 3, 4-Tribrombenzol (III).



Die genannten Chemiker sind zunächst zum 1, 2-Dinitro-3, 4, 5-Tribrombenzol gelangt und haben den Ersatz der einen Nitrogruppe gegen Hydroxyl durch Einwirkung von Lauge auf das Dinitroprodukt bewirkt. Das zugehörige Anisol, das 1-Methoxy-6-Nitro-2, 3, 4-Tribrombenzol wurde von Jackson und Fiske aus dem Dinitroprodukt durch Einwirkung von Natriummethylat sowie aus dem Silbersalz des Phenols durch Einwirkung von Jodmethyl erhalten. Das Anisol von Jackson und Fiske erweist sich ferner identisch mit den von M. Kohn und S. Straßmann beschriebenen Tribromnitroanisole. Wohl hatten M. Kohn und S. Straßmann<sup>2</sup> den Schmelzpunkt ihres Tribromnitroanisols mit 105° angegeben, aber bei der Wiederholung der Darstellung dieser Substanz unter Anwendung größerer Substanzmengen wurde von uns ein Präparat vom Schmelzpunkt 109° erhalten, während Jackson und Fiske 109 bis 110° finden.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol wird somit von den beiden zum Hydroxyl *o*-ständigen Bromatomen, das freistehende, also einem zweiten Bromatom nicht benachbarte Bromatom gegen die Nitrogruppe ausgetauscht. Dieses Ergebnis entscheidet auch die Frage nach der Struktur des bei der Bromierung des *m*-Bromphenols entstehenden, von M. Kohn und S. Straßmann erhaltenen Tribromphenols.

Da die Nitrierung des zugehörigen Anisols, wie bereits dargelegt, das 1-Methoxy-2, 3, 4-Tribrom-6-Nitrobenzol ergibt, kann kein Zweifel obwalten, daß das Tribromphenol, welches M. Kohn und S. Straßmann unter Händen hatten, das 1-Oxy-2, 3, 4-Tribrombenzol sein muß.

Auf das Tribrom-*p*-Kresol (1-Methyl-4-Oxy-2, 3, 5-Tribrombenzol) hat Zincke<sup>3</sup> vor längerer Zeit salpetrige Säure in essigsaurer Lösung wirken lassen und dabei durch den Ersatz eines zum Hydroxyl *o*-ständigen Bromatoms gegen die Nitrogruppe ein Tribromnitro-*o*-Kresol erhalten. Zincke hat die Frage, welches von den beiden Tribromnitrokresolen, das 1-Methyl-4-Oxy-2, 3-Dibrom-5-Nitrobenzol oder das 1-Methyl-4-Oxy-2, 5-Dibrom-3-Nitrobenzol

<sup>1</sup> Zentralblatt 1903 (II), 355, und Amer. Chem. J., 30, 53 bis 82.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 45, 603 (1924).

<sup>3</sup> Ann., 341, 311 (1905).



entstanden ist, nicht entschieden. Auf Grund unserer bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 2,3,4,6-Tetrabromphenol erzielten Ergebnisse wird man dem Zincke'schen Dibromnitro-*p*-Kresol mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur des 1-Methyl-4-Oxy-2,3-Dibrom-5-Nitrobenzols (IV) zuschreiben, also auch hier annehmen müssen, daß das freistehende Bromatom für die Einwirkung der salpetrigen Säure das Exponiertere ist.

### Darstellung des Tribromphenolbroms.

Das Tribromphenolbrom ist im hiesigen Laboratorium zu verschiedenen Zwecken in den letzten Jahren in größeren Mengen dargestellt worden. Dabei ist stets die alte Benedikt'sche<sup>1</sup> Methode, bei der das Phenol in Form einer sehr verdünnten, wässerigen Lösung mit überschüssigem Bromwasser in geschlossenen Flaschen unter häufigem Umschütteln behandelt wird, benützt worden. Benedikt macht besonders darauf aufmerksam, daß eine sehr verdünnte, wässrige Phenollösung verwendet werden muß, damit das zuerst sich bildende Tribromphenol in möglichst schleimiger und fein verteilter Form ausfällt, da nur so auch später das vierte Bromatom fixiert werden kann.<sup>2</sup> Die Nachteile des Benedikt'schen Verfahrens liegen zunächst in der Anwendung der sehr verdünnten Phenollösung, da nach seinen Angaben auf 5 Liter Wasser nur 5 g Phenol kommen sollen; daher ist bei der Bereitung größerer Mengen von Tribromphenolbrom eine große Anzahl von Flaschen erforderlich, was weiterhin nicht nur einen beträchtlichen Zeitaufwand für die Verarbeitung größerer Mengen erfordert, sondern auch den Übelstand bedingt, daß beim Füllen und Entleeren der gewaltigen Mengen von Bromwasser eine Belästigung durch die Bromdämpfe unvermeidlich ist. Diese Schwierigkeiten können aber derzeit als überwunden betrachtet werden: Wir verdanken Herrn Prof. G. Vortmann die Angabe, daß die Ketobromierung des Phenols auch möglich ist, wenn man an Stelle des von Benedikt für diesen Zweck empfohlenen Bromwassers eine wässrige Brom-Bromkaliumlösung verwendet, wodurch das Brom in wesentlich konzentrierterer Form zur Wirkung gebracht werden kann. Da wir überdies festgestellt haben, daß man ohne weiteres auch mit konzentrierteren Phenollösungen — entgegen den Angaben von Benedikt — glatt Tribromphenolbrom erhält, wird auch noch dadurch die Flüssigkeitsmenge erheblich reduziert.

Diese verbesserte Methode gestattet die Verarbeitung einer Lösung von 80 g Phenol in 8 Litern Wasser. Es kann demnach in einer 12-Literflasche ungefähr die 16fache der von Benedikt

<sup>1</sup> Annalen, 199, 128.

<sup>2</sup> Eine von Auwers und Büttner (Annalen 302, 140 bis 141) herrührende Verbesserung besteht in dem Waschen des rohen Tribromphenolbroms mit sehr verdünnter Kalilauge.



angegebenen Menge auf einmal in Reaktion gebracht werden. War es auf diesem Wege möglich geworden, in wesentlich größerer Konzentration zu arbeiten, so schien es uns immerhin noch notwendig, die Methode auch dadurch noch bequemer zu gestalten, daß die bei der Bereitung des Tribromphenolbroms beim Füllen und Entleeren der Flaschen auftretende starke Belästigung durch den Bromdampf möglichst beseitigt werde. Für diesen Zweck geben wir im folgenden eine einfache und dabei sehr brauchbare Vorrichtung an. Durch diese Verbesserungen kann man nunmehr jene Präparate, bei denen Tribromphenolbrom als Ausgangsmaterial verwendet wird, wie das 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol, das 2, 6-Dibromchinon<sup>1</sup> und alle von letzterem sich herleitenden Verbindungen in beliebigen Mengen und in verhältnismäßig kurzer Zeit darzustellen.

In 2·5 Litern Wasser, welche sich in einer zirka 3 Liter fassenden Flasche befinden, werden 1000 g Bromkalium gelöst; dann fügt man 370 cm<sup>3</sup> Brom hinzu und schüttelt um, bis alles Brom in Lösung gegangen ist. In einer zweiten zirka 10 Liter fassenden Flasche werden 70 g Phenol in 7 Liter Wasser durch Schütteln gelöst. Es empfiehlt sich, geschmolzenes Phenol ins Wasser zu gießen, da es sich so leichter löst. Nach erfolgter Lösung des Phenols wird die Brom-Bromkaliumlösung in die wässrige Phenollösung eingegossen, sofort heftig durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Das entstandene Tribromphenolbrom wird abgesaugt, mit sehr verdünnter Lauge gewaschen, auf dem Tonteller getrocknet und mit konzentrierter Schwefelsäure nach den Angaben von Benedikt<sup>2</sup> zum 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol umgelagert.

Zur Vermeidung des lästigen Bromgeruches während des Absaugens des überschüssigen Bromwassers benützen wir folgende einfache Vorrichtung: Die Flasche, in welcher sich oberhalb des Tribromphenolbromniederschlages die überschüssige Brom-Bromkaliumlösung befindet, wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Während die eine Bohrung die Kommunikation mit der äußeren Luft gestattet, wird in die zweite Bohrung ein U-förmig gebogenes Rohr eingesetzt. Das Ende des kürzeren Schenkels des U-Rohres reicht in die Brom-Bromkaliumlösung und endigt etwa 2 bis 3 cm oberhalb des Tribromphenolbromniederschlages. Am anderen Ende des längeren Schenkels wird ein Schlauch angebracht und mit einer Wasserstrahlpumpe angesaugt; in dem Moment, wo das Bromwasser durch das Rohr zu fließen beginnt, wird der Schlauch von der Pumpe abgenommen und in das Abflußrohr der Wasserleitungsmuschel gesteckt. Auf diese Weise wird der größte Teil des Bromwassers abgehebert. Erst dann wird der Niederschlag auf einem Büchnertrichter abgesaugt, mit Wasser, sehr verdünnter Lauge und schließlich wiederum mit Wasser gewaschen. Das rohe Tribromphenolbrom wird auf dem Tonteller bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und schließlich nach den Angaben von Benedikt durch Umlagern mit konzentrierter Schwefelsäure in das isomere Tetrabromphenol übergeführt.

### 2, 3, 4, 6-Tetrabromanisol.

Das von M. Kohn und A. Fink<sup>3</sup> bereits beschriebene 2, 3, 4, 6-Tetrabromanisol ist, wie wir gefunden haben, auch unter Atmosphärendruck ziemlich unzersetzt destillierbar. Es wurde bei einem Drucke von 756 mm destilliert und ging ziemlich unzersetzt von 338 bis 342° (unkorr.) über.

<sup>1</sup> M. Kohn und L. W. Guttman, Monatshefte für Chemie, 45, 582f. (1924).

» » » R. Marberger, » » » 45, 649f. (1924).

<sup>2</sup> Annalen, 199, 128.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 44, 194.

**Oxydation des Tetrabromphenols zum Tribromchinon.**

Während das Tribromphenolbrom bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure 2, 6-Dibromchinon liefert, ist über das Verhalten des Tetrabromphenols bei der gleichen Reaktion bisher nichts bekannt geworden. Wir haben daher diesbezügliche Versuche in Angriff genommen. Beim Eintragen des Tetrabromphenols in rauchende Salpetersäure erfolgt auch glatt Lösung und beim Ausgießen der dunklen Flüssigkeit auf Eisstücke bekommt man einen gelben Körper, der aus Alkohol in gelben Blättchen auskrystallisiert, stickstofffrei ist und durch die Analyse und den Schmelzpunkt als das von Sarauw<sup>1</sup> zuerst durch Oxydation des Tribromhydrochinons mit Eisenchlorid erhaltene Tribromchinon erkannt worden ist. Bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure erfolgt somit keine Nitrierung, sondern eine Oxydation zum Chinon, welche durch die Eliminierung des zum Hydroxyl *p*-ständigen Bromatoms ermöglicht wird.

In 40 *cm*<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure werden 8 *g* trockenen Tetrabromphenols in kleinen Anteilen und unter Umschütteln eingetragen. Nachdem eine klare rote Lösung entstanden ist, gießt man unter Umrühren auf Eisstücke, wobei sich das Tribromchinon als gelber, flockiger Niederschlag abscheidet. Es wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 148°. Sarauw gibt für sein durch Oxydation des Tribromhydrochinons mit Eisenchlorid erhaltenes Tribromchinon den Schmelzpunkt 147° an. Die Analysen ergaben:

1. 3·208 *mg* Substanz lieferten 2·212 *mg* Br.
2. 4·208    »        »        »        2·900   »   Br.

Gef.: 1. 68·95% Br, 2. 68·92% Br.;

ber. für C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>: 69·54% Br.

**Entstehung des 2, 3, 4-Tribrom-6-Nitrophenols aus dem 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol durch Einwirkung von salpetriger Säure.**

16 *g* Tetrabromphenol werden mit 300 *cm*<sup>3</sup> Eisessig übergossen, bis zur Lösung erwärmt, dann 20 *g* Kaliumnitrit zugegeben und bis zur Lösung des letzteren wieder unter häufigem Umschütteln erwärmt. Das Gemisch wird unter häufigem Umschütteln zirka 1½ Stunden stehen gelassen und dann in zirka 1 Liter kalten Wassers unter Umrühren gegossen. Nach dem Absitzen wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe körnige Krystalle, welche unter dem Mikroskop würfelähnliche<sup>2</sup> Gebilde aufweisen. Schmelzpunkt 120°. Die Analysen ergaben:

<sup>1</sup> Annalen, 209, 116.

<sup>2</sup> Jackson und Fiske geben a. a. O. an: »Aus Benzol ziemlich dicke Prismen mit quadratischen Endflächen.«



1. 4·100 mg Substanz lieferten 0·140 cm<sup>3</sup> N bei 732 mm und 16°.
2. 3·347 » » » 2·152 mg Br.

Gef.: 1. 3·88% N, 2. 64·30% Br;

ber. für C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>3</sub>: 3·73% N, 63·80% Br.

### Darstellung des 2, 3, 4-Tribrom-6-Nitrophenols ausgehend vom *m*-Bromphenol.

Die Bromierung des *m*-Bromphenols wurde nach den in der Arbeit von M. Kohn und S. Straßmann<sup>1</sup> vorliegenden Angaben vorgenommen, ebenso die Umwandlung in das Anisol. Letzteres zeigt den von den genannten Autoren angegebenen Schmelzpunkt (67°). Die Nitrierung des Tribromanisols wurde ebenfalls nach der Vorschrift von M. Kohn und S. Straßmann vorgenommen; da wir in der Lage waren, in größeren Mengen zu arbeiten, ist es uns gelungen, den Schmelzpunkt etwas hinaufzutreiben. Während M. Kohn und S. Straßmann den Schmelzpunkt mit 105° angeben, haben wir einen Schmelzpunkt von 109° beobachtet. Jackson und Fiske<sup>2</sup> geben für ihr Präparat einen F. P. 109° sowie 109 bis 110° an.

Das so erhaltene Tribromnitroanisol wurde durch Kochen mit 66%iger Bromwasserstoffsäure in eisessigsaurer Lösung in der üblichen Weise entmethyliert und das Tribromnitrophenol aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 121°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol ergab 121°. Jackson und Fiske<sup>3</sup> geben für ihr Präparat einen F. P. von 120 bis 121° an.

### Bildung des 2, 4, 6-Tribromanisols durch Bromierung von 2, 4-Dibromanisol.

Wir haben festgestellt, daß das 2, 4-Dibromanisol bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbade das gewöhnliche 2, 4, 6-Tribromanisol liefert.

Man läßt eine Tetrachlorkohlenstofflösung von Anisol nach Zusatz von 2 Molen Brom in einem Kolben 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der Kolben ist mit einem Kork versehen, der eine fein ausgezogene Kapillare trägt, durch die das Entweichen des Bromwasserstoffes ermöglicht wird. Hierauf wird der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Der Rückstand geht bei einem Drucke von 15 mm von 118 bis 120° über und erstarrt in der Vorlage.

In dieser Weise bereitetes 2, 4-Dibromanisol wird mit überschüssigem Brom übergossen und das Gemisch auf dem Wasserbade 2 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Man gießt sodann den Kolbeninhalt in eine Schale und verjagt das überschüssige Brom

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 45, 602 u. f.

<sup>2</sup> Zentralblatt, 1903, II, 355.

<sup>3</sup> A. a. O.



auf dem Wasserbade. Der Rückstand geht bei einem Druck von 737 *mm* von 288 bis 293° (unkorr.) über und erstarrt in der Vorlage. Das aus Alkohol umkrystallisierte Anisol schmilzt bei 85°.

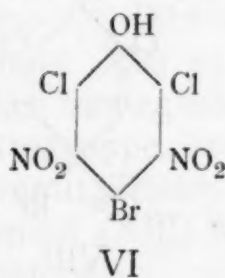
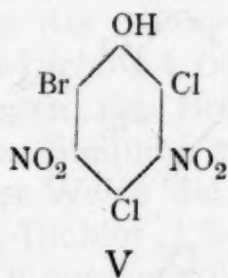
M. Kohn und A. Fink<sup>1</sup> geben für ihr, durch Methylieren des 2,4,6-Tribromphenols darstellbares Tribromanisol den F. P. 87° und den K. P. 297 bis 299° an.

In der XIV. Abhandlung über Bromphenole ist von M. Kohn und A. Rosenfeld das bei der Bromierung des *p*-Chlorphenols entstehende 2,6-Dibrom-4-Chlorphenol zu verschiedenen Umsetzungen herangezogen worden. Im Folgenden berichten wir über ähnliche Versuche mit anderen Chlorbromphenolen.

Durch Einwirkung von 1 Mol Brom auf das in Eisessig gelöste 2,4-Dichlorphenol wurde das 2,4-Dichlor-6-Bromphenol<sup>2</sup> gewonnen. Durch Behandlung des letzteren mit überschüssigem Dimethylsulfat in alkalischer Lösung wurde das unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbare 2,4-Dichlor-6-Bromanisol erhalten, welches unter der Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure das 2,4-Dichlor-6-Brom-3,5-Dinitroanisole liefert. Beim Kochen dieser Substanz mit einem Bromwasserstoff-Eisessiggemisch erfolgt Entmethylierung zum 2,4-Dichlor-6-Brom-3,5-Dinitrophenol (V).

Bei der Einwirkung von 1 Mol Jod in Form einer Jod-Jodkaliumlösung auf eine alkalische Lösung des 2,4-Dichlorphenols wurde glatt das 2,4-Dichlor-6-Jodphenol gebildet, aus dem durch Methylierung das 2,4-Dichlor-6-Jodanisole gewonnen werden konnte, welches auch unter Atmosphärendruck fast unzersetzt destilliert.

Nach der Vorschrift von Pope und Wood,<sup>3</sup> d. h. durch Bromieren von Phenol in Gegenwart von rauchender Bromwasserstoffsäure bei 0° C haben wir 2,4-Dibromphenol dargestellt, dasselbe durch Behandeln mit Jod-Jodkalium in alkalischer Lösung



in das 2,4-Dibrom-6-Jodphenol und letzteres durch Methylieren mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung in das 2,4-Dibrom-6-Jodanisole verwandelt.

Zur Darstellung der entsprechenden, vom 2,6-Dichlorphenol sich ableitenden Verbindungen haben wir im Hinblick auf die schwere

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 44, 192 (1923).

<sup>2</sup> Garzino, Gazzetta chimica italiana, 17, 495.

<sup>3</sup> Journal of the Chemical Society, 101, 1823.

Zugänglichkeit des reinen 2,6-Dichlorphenols vom *p*-Bromphenol ausgehen müssen. Die Einwirkung von 2 Molen mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorgases auf das *p*-Bromphenol lieferte uns das 2,6-Dichlor-4-Bromphenol. Aus dem 2,6-Dichlor-4-Bromphenol haben wir in bekannter Weise das 2,6-Dichlor-4-Bromanisol bereitet und letzteres durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure in das 2,6-Dichlor-4-Brom-3,5-Dinitroanisol übergeführt. Die Entmethylierung dieses Anisols ergab das 2,6-Dichlor-4-Brom-3,5-Dinitrophenol (VI).

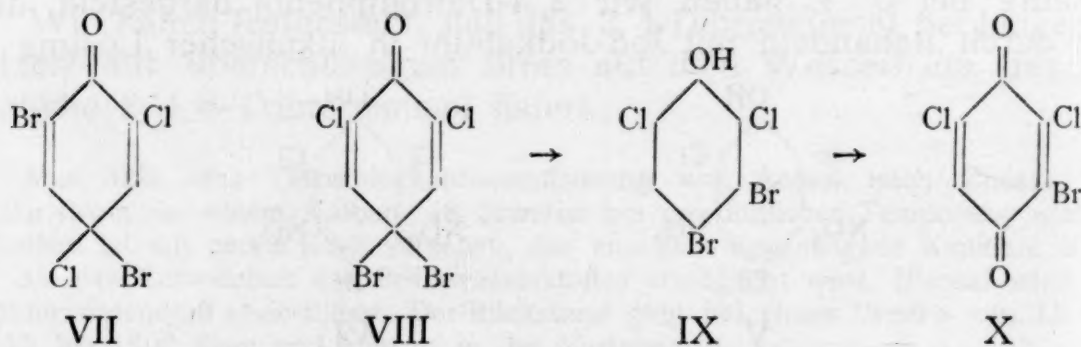
Ferner haben wir aus dem *p*-Bromphenol das 2,6-Dijod-4-Bromphenol und das 2,6-Dijod-4-Bromanisol dargestellt.

Das von uns im Vorangehenden geschilderte bequeme Verfahren zur Darstellung von Tribromphenolbrom ist im hiesigen Laboratorium bereits von M. Kohn und A. Rosenfeld<sup>1</sup> mit bestem Erfolge zur Darstellung des Dibrom-*p*-Chlorphenolbroms benützt worden.

Wir haben zu gleicher Zeit, als die Arbeit von M. Kohn und A. Rosenfeld ausgeführt wurde, Versuche zur Darstellung der dem Tribromphenolbrom und dem Dibrom-*p*-Chlorphenolbrom analogen Ketobromide aus dem 2,4-Dichlorphenol sowie aus dem isomeren 2,6-Dichlorphenol in Angriff genommen. Bei diesen Ketobromierungen<sup>2</sup> sollten die beiden isomeren Dichlor-Dibromzyklohexadienone, das 2,4-Dichlor-6-Bromphenolbrom (VII) und das 2,6-Dichlor-4-Bromphenolbrom (VIII) entstehen.

Für die Darstellung des 2,4-Dichlor-6-Bromphenolbroms geht man vom 2,4-Dichlorphenol direkt aus.

Für die Ketobromierung des 2,6-Dichlorphenols haben wir mit Rücksicht auf die schwere Zugänglichkeit des 2,6-Dichlorphenols zunächst aus *p*-Bromphenol das 2,6-Dichlor-4-Bromphenol in der bereits im Vorangehenden beschriebenen Weise dargestellt und dasselbe der Einwirkung von Brom-Bromkaliumlösung unterworfen.



Daß das so gewinnbare Ketobromid (VIII) sich wirklich vom 2,6-Dichlorphenol herleitet, geht aus seinem Verhalten zu rauchender Salpetersäure hervor: man erhält dabei reines 2,6-Dichlorchinon.

Bei der Umlagerung des 2,6-Dichlor-4-Bromphenolbrom (VIII) mittels konzentrierter Schwefelsäure kann in Anbetracht des symmetri-

<sup>1</sup> XIV. Mitteilung über Bromphenole, Mon. 46, 102 (1925).

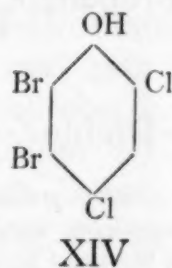
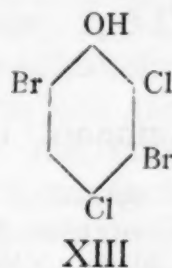
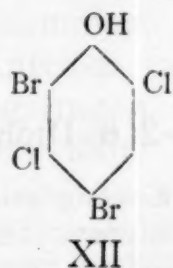
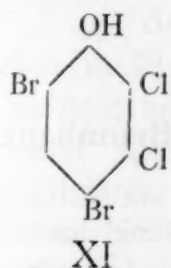
<sup>2</sup> Die Bezeichnung »Ketobromierung« ist von Kohn und Rosenfeld (a. a. O.) in Vorschlag gebracht worden.



schen Baues des Moleküls nur das 2,6-Dichlor-3,4-Dibromphenol (IX) entstehen. Zum Nachweise, daß eines der zur Hydroxylgruppe *p*-ständigen Bromatome tatsächlich die *m*-Stellung aufgesucht hat, haben wir die von uns aufgefundenene, im Vorangehenden bereits erwähnte Beobachtung, daß Tetrabromphenol bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure unter Eliminierung des zur Hydroxylgruppe *p*-ständigen Bromatoms Tribromchinon liefert, auch hier mit bestem Erfolge benützen können. Aus unserem neuen Dichlordibromphenol haben wir bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auch wirklich 2,6-Dichlor-3-Bromchinon (X) erhalten.

Das 2,6-Dichlor-3,4-Dibromphenol haben wir in das entsprechende Anisol, das 1-Methoxy-2,6-Dichlor-3,4-Dibrombenzol, umgewandelt. Dasselbe destilliert unter Atmosphärendruck ziemlich unzersetzt. Die Nitrierung dieses Anisols ergibt das 2,6-Dichlor-3,4-Dibrom-5-Nitroanisol und die Entmethylierung des letzteren mit dem Bromwasserstoffsäure-Eisessiggemisch das 2,6-Dichlor-3,4-Dibrom-5-Nitrophenol.

Die Umlagerung des 2,4-Dichlor-6-Bromphenolbroms (VII) mit konzentrierter Schwefelsäure liefert ebenfalls ein Dichlordibromphenol. Bei dieser Umlagerung muß zunächst die Frage entschieden werden, ob von den beiden zur Carbonylgruppe *p*-ständigen Halogenatomen das Chloratom oder das Bromatom das beweglichere ist, also in die *m*-Stellung tritt. Ist das Chloratom das beweglichere, so können



sich bei der Umlagerung des Ketobromids zwei Eventualitäten ergeben, indem das Chloratom die Stelle 3 oder 5 einnehmen kann, wodurch das 1-Oxy-2,3-Dichlor-4,6-Dibrombenzol (XI) oder das 1-Oxy-2,5-Dichlor-4,6-Dibrombenzol (XII) entstehen kann.

Ist hingegen das Bromatom das beweglichere, tritt also das Bromatom in *m*-Stellung zur Hydroxylgruppe, so ergeben sich auch hier in analoger Weise die beiden Eventualitäten: es kann entweder das 1-Oxy-2,4-Dichlor-3,6-Dibrombenzol (XIII) oder das 1-Oxy-2,4-Dichlor-5,6-Dibrombenzol (XIV) entstehen.

Allerdings haben M. Kohn und A. Rosenfeld<sup>1</sup> bei der Umlagerung des Dibrom-*p*-Chlorphenolbroms, bei der dieselbe Frage zu entscheiden war, festgestellt, daß das Bromatom die *m*-Stellung aufsucht und das Chloratom in der *p*-Stellung verbleibt. Es schien uns daher wahrscheinlich, daß auch in unserem Falle das Bromatom das beweglichere sein wird, das neuentstandene Phenol sein Chloratom also in der *p*-Stellung enthalten wird.

<sup>1</sup> Mon. 46, 103.



Zur Klärung dieser Frage haben wir das durch die Umlagerung des 2, 4-Dichlor-6-Bromphenolbroms erhaltene Dichlordibromphenol wiederum der Oxydation mit rauchender Salpetersäure unterworfen: dabei entsteht eine Verbindung, deren Analyse ergeben hat, daß ein Dibromchlorchinon vorliegt. Es ist demnach bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Eliminierung des zum Hydroxyl *p*-ständigen Chloratoms bei gleichzeitigem Eintritt eines Sauerstoffatoms erfolgt.

Nachdem durch den Eintritt des Bromatoms in die *m*-Stellung zur Hydroxylgruppe bewiesen worden ist, daß es auch hier das beweglichere ist, müssen noch spätere Untersuchungen entscheiden, ob das 1-Oxy-2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrombenzol (XIII) oder das 1-Oxy-2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrombenzol (XIV) vorliegt.

Es liegt freilich auch im Bereiche der Möglichkeit, daß bei der Umlagerung mit konzentrierter Schwefelsäure ein Gemisch der beiden Dichlordibromphenole (XIII und XIV) gebildet wird. Das Dichlordibromphenol (XIII oder XIV) haben wir in das 1-Methoxy-2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrombenzol oder das 1-Methoxy-2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrombenzol umgewandelt, welches unter Atmosphärendruck ziemlich unzersetzt destilliert. Die Nitrierung dieses Anisols ergibt das 2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrom-5-Nitroanisol oder das 2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrom-3-Nitroanisol und die Entmethylierung des letzteren mit einem Bromwasserstoff-Eisessiggemisch das 1-Oxy-2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrom-5-Nitrobenzol oder das 1-Oxy-2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrom-3-Nitrobenzol.

## 2, 6-Dichlor-4-Bromphenol<sup>1</sup> (1-Oxy-2, 6-Dichlor-4-Brombenzol).

50 g *p*-Bromphenol werden in 200 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 41·04 g mit Kohlensäure verdünnten Chlorgases (2 Mole) chloriert. Zur Darstellung der berechneten Menge Chlor werden 36·65 g KMnO<sub>4</sub> und 238 cm<sup>3</sup> Salzsäure (D. 1·17) verwendet.

Man leitet den Gasstrom zur Befreiung von mitgerissenen Wasser- und Säuredämpfen zunächst durch eine gut gekühlte leere Waschflasche und sodann zum Zwecke der Trocknung durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche. Die essigsaure Lösung des *p*-Bromphenols befindet sich in einer gut gekühlten Absaugflasche, in die ein Einleitungsrohr eingesetzt ist, das am Ende stark erweitert ist, damit keine Verstopfung durch das auskrystallisierende 2, 6-Dichlor-4-Bromphenol eintritt. Durch den Ansatz der Absaugflasche wird mittels eines Rohres der bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff in den Abzug geleitet. Der CO<sub>2</sub>-Strom wird zum Schluß dazu verwendet, um das Chlorgas restlos durch die Apparatur in das Reaktionsgefäß hinüberzutreiben. Der Inhalt der Saugflasche, in der bereits 2, 6-Dichlor-4-Bromphenol auskrystallisiert ist, wird nach Beendigung der Reaktion unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Nadeln abgesaugt und nach dem Trocknen der Destillation unterworfen. Bei einem Drucke von 762 mm geht das Phenol ziemlich unzersetzt von 264 bis 266° (unkorr.) über und erstarrt in der Vorlage zu einer weißen Krystallmasse. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 68°. Ling<sup>2</sup> findet einen Schmelzpunkt von 66·5°.

<sup>1</sup> Ling (Journal of the Chemical Society, 61, 560) hat diese Substanz durch Behandeln von *p*-Bromphenol mit Sulfurylchlorid erhalten.

<sup>2</sup> A. a. O.

**2,6-Dichlor-4-Bromanisol (1-Methoxy-2, 6-Dichlor-4-Brombenzol).**

2, 6-Dichlor-4-Bromphenol wird in der üblichen Weise durch Schütteln mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methyliert. Zur Vervollständigung der Reaktion und Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfates wird das Gemisch in einem Weithalskolben unter Rückflußkühlung zirka 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei zu beachten ist, daß die überstehende Flüssigkeit stets alkalisch reagieren muß. Der nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte Kuchen wird mit Lauge gut verrieben und dann mit Wasser gewaschen. Das Anisol wird nach dem Trocknen aus einem Fraktionierkolben mit tief angesetztem Rohr destilliert und geht bei einem Drucke von 765 *mm* zwischen 250 bis 255° (unkorr.) über. Die Substanz ist dem 2, 4, 6-Tribromanisol außerordentlich ähnlich; sie krystallisiert aus wenig Alkohol und schmilzt bei 68 bis 69°.

0.2488 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.2257 g AgJ.

Gef.: 11.98%  $\text{OCH}_3$ ;

ber. für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}_2\text{Br}$ : 12.12%  $\text{OCH}_3$ .

**2, 6-Dichlor-4-Brom-3, 5-Dinitroanisol (1-Methoxy-2, 6-Dichlor-4-Brom-3, 5-Dinitrobenzol).**

6 g des vollkommen trockenen 2, 6-Dichlor-4-Bromanisols werden in kleinen Anteilen unter Umschütteln in 60  $\text{cm}^3$  rauchender Salpetersäure eingetragen. Nachdem sich alles mit hellroter Farbe aufgelöst hat, werden unter Kühlen und unter Umrühren 60  $\text{cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure allmählich zugegeben. Nach Zusatz der größeren Hälfte der Schwefelsäure entsteht eine Trübung durch die sich ausscheidenden Krystalle des Dinitrokörpers. Nach dem Eintragen der Schwefelsäure wird das Gemisch 5 Minuten stehen gelassen und dann unter Umrühren in Eiswasser gegossen. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten der heißen alkoholischen Lösung scheiden sich weiße, glänzende, unter dem Mikroskop als rechteckige Parallelepipede erscheinende Gebilde aus. Schmelzpunkt 122 bis 123°.

0.2073 g Substanz lieferten 0.1852 g  $\text{CO}_2$  und 0.0173 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. 24.36% C, 0.93% H;

ber. für  $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}$ : 24.29% C, 0.87% H.

**2, 6-Dichlor-4-Brom-3, 5-Dinitrophenol (1-Oxy-2, 6-Dichlor-4-Brom-3, 5-Dinitrobenzol) (VI).**

5 g reines 2, 6-Dichlor-4-Brom-3, 5-Dinitroanisol werden in 30  $\text{cm}^3$  Eisessig gelöst, 10  $\text{cm}^3$  66%iger Bromwasserstoffsäure zugegeben und 1½ Stunden in einem Kolben mit eingeschliffenem



Rückflußkühler auf dem Drahtnetze zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit werden noch weitere 10  $\text{cm}^3$  Bromwasserstoffsäure in Anteilen zu je 5  $\text{cm}^3$  durch den Kühler zugegeben. Sollte beim Zusatz der Bromwasserstoffsäure eine Trübung entstehen, so wird Eisessig bis zur Klärung zugeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann in kaltes Wasser gegossen und der Niederschlag abgesaugt. Man löst in verdünnter Lauge, gießt die alkalische Lösung durch ein Faltenfilter und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an. Das so gereinigte Phenol wird nach dem Absaugen aus warmem, verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Beim Erkalten scheiden sich weiße Prismen aus, welche bei 170 bis 172° schmelzen. Die Analysen ergaben:

4·000  $\text{mg}$  Substanz lieferten 3·175  $\text{mg}$   $\text{CO}_2$  und 0·310  $\text{mg}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

0·2900  $\text{g}$  „ „ 20·80  $\text{cm}^3$  N bei 21° und 723  $\text{mm}$ .

Gef. 21·65% C, 0·86% H, 7·92% N;

ber. für  $\text{C}_6\text{HO}_5\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}$ : 21·70% C, 0·30% H, 8·44% N.

#### Darstellung des 2, 6-Dichlor-4-Bromphenolbroms (VIII) (Ketobromierung des 2, 6-Dichlor-4-Bromphenols).

45  $\text{g}$  2, 6-Dichlor-4-Bromphenol werden in 60  $\text{cm}^3$  20%iger Lauge gelöst und in eine zirka 8 Liter fassende Flasche, in welcher sich 6 Liter mit 60  $\text{cm}^3$  40%iger Bromwasserstoffsäure angesäuerten Wassers befinden, eingegossen. Es wird durchgeschüttelt und sofort mit einer Lösung von 70  $\text{cm}^3$  Brom und 190  $\text{g}$  Kaliumbromid in 500  $\text{cm}^3$  Wasser versetzt, wieder durchgeschüttelt und unter zeitweisem Umschütteln etwa 5 Tage stehen gelassen. Zunächst fällt ein weißer, flockiger Niederschlag aus, welcher durch Aufnahme eines weiteren Bromatoms, d. h. durch Übergang in das Ketobromid (VIII) allmählich gelb wird. Man überzeugt sich von der Beendigung der Reaktion in der Weise, daß man auf einem Glasstabe eine kleine Menge des Niederschlages an die Luft bringt; bleibt der Niederschlag nach dem Abdampfen des Broms gelb gefärbt, so ist die Ketobromierung beendet. Dann wird der größte Teil des Bromwassers in der bei der Darstellung des Tribromphenolbroms beschriebenen Weise abgezogen, der Niederschlag abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Das trockene Ketobromid zersetzt sich beim Erhitzen in der Eprouvette unter Abspaltung von Bromdämpfen. Mit Kalilauge färbt es sich schmutzig grün.

#### Oxydation des 2, 6-Dichlor-4-Bromphenolbroms (VIII) zum 2, 6-Dichlorchinon.

4  $\text{g}$  des 2, 6-Dichlor-4-Bromphenolbroms wurden in 20  $\text{cm}^3$  rauchender Salpetersäure eingetragen und die Lösung sofort unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen. Man saugt ab, krystallisiert aus wenig verdünntem Alkohol um und erhält nach dem Trocknen das 2, 6-Dichlorchinon vom richtigen Schmelzpunkt (120°).



**2, 6-Dichlor-3, 4-Dibromphenol (1-Oxy-2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrombenzol) (IX).**

Das auf dem Tonteller getrocknete 2, 6-Dichlor-4-Bromphenolbrom wird in einem Weithalskolben mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und unter stetem Umschwenken vorsichtig erhitzt, bis es unter der Schwefelsäure gerade schmilzt ( $95^{\circ}$ ). Nach dem Abkühlen wird die Schwefelsäure in Wasser abgegossen, der erstarrte Kuchen nach dem Zerkleinern und Waschen mit Wasser in möglichst wenig heißen Alkohols gelöst und die alkoholische Lösung durch ein Filter unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen. Der dabei entstehende flockige Niederschlag wird nach dem Absaugen in verdünnter Lauge gelöst, wiederum filtriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das so erhaltene Phenol ist noch stark verunreinigt und muß einige Male aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert werden. Weiße dünne Nadeln, welche bei  $90$  bis  $91^{\circ}$  schmelzen.

20·630 mg Substanz lieferten 16·610 mg  $\text{CO}_2$  und 1·010 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef.: 21·96 $\frac{0}{0}$  C, 0·54 $\frac{0}{0}$  H;

ber. für  $\text{C}_6\text{H}_2\text{OCl}_2\text{Br}_2$ : 22·45 $\frac{0}{0}$  C, 0·63 $\frac{0}{0}$  H.

**2, 6-Dichlor-3-Bromchinon (X) (3, 5-Dichlor-2-Brombenzochinon [1, 4]).**

12 g des trockenen, aus Eisessig umkrystallisierten 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibromphenols (IX) werden in mehreren Anteilen unter Umschütteln und unter Kühlung in 60  $\text{cm}^3$  rauchender Salpetersäure eingetragen: die Substanz löst sich bald mit rötlicher Farbe auf. Nach erfolgter Lösung wird sofort unter Umrühren in Eiswasser gegossen. Der gelbe, flockige Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten scheiden sich dünne, zitronengelbe Blätter aus, welche vakuumtrocken bei  $165$  bis  $166^{\circ}$  schmelzen.

Ling<sup>1</sup> hat diese Substanz durch Bromieren von 2, 6-Dichlorchinon dargestellt und gibt den F. P.  $168^{\circ}$  an.

3·648 mg Substanz lieferten 2·158 mg Cl+Br.

Gef.: 59·16 $\frac{0}{0}$  Cl+Br;

ber. für  $\text{C}_6\text{HO}_2\text{Cl}_2\text{Br}$ : 58·96 $\frac{0}{0}$  Cl+Br.

**2, 6-Dichlor-3, 4-Dibromanisol (1-Methoxy-2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrombenzol).**

Das durch Lösen in Kalilauge und Ausfällen der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gereinigte 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibromphenol wird in der üblichen Weise in alkalischer Lösung mit

<sup>1</sup> Journal of the Chemical Society, 61, 566.

Dimethylsulfat methyliert. Zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfates wird das Gemisch noch eine Stunde auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Das im Vakuum getrocknete Anisol wurde bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Bei 760 mm ging etwa der vierte Teil des Methyläthers von 305 bis 309° und drei Viertel, also die Hauptmenge von 309 bis 313° (unkorr.) über. Die heiße alkoholische Lösung gesteht beim Erkalten zu einer weißen, wolligen Krystallmasse, welche unter dem Mikroskop lange, dünne Nadeln aufweist. Schmelzpunkt 73°.

21·025 mg Substanz lieferten 19·030 mg CO<sub>2</sub> und 2·220 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: 24·680% C, 1·180% H;

ber. für C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>OCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 25·090% C, 1·200% H<sub>2</sub>O.

### 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitroanisol (1-Methoxy-2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitrobenzol).

10 g des trockenen 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibromanisols werden in kleinen Anteilen unter Umschütteln in 100 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure eingetragen und sofort nach erfolgter Lösung unter Umrühren in Eiswasser gegossen; nachdem sich der flockige Niederschlag zusammengeballt hat, wird abgesaugt. Es bildet sich neben dem weißen Nitroanisol auch ein gelber, alkalilöslicher Körper. Das Rohprodukt wird daher wiederholt mit 6%iger Lauge zum Schmelzen erhitzt, bis die sauren Anteile völlig in Lösung gegangen sind, wodurch man das Nitroanisol in reinem, weißen Zustande erhält. Die so gereinigte Substanz wird aus konzentriertem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten der heißen alkoholischen Lösung schießt die Substanz in körnigen Kryställchen an, die unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen. Schmelzpunkt 85·5°.

0·2088 g Substanz lieferten 0·1665 g CO<sub>2</sub> und 0·0148 g H<sub>2</sub>O.

0·1032 „ „ „ 3·72 cm<sup>3</sup> N bei 722 mm und 18°.

Gef.: 21·750% C, 0·790% H, 4·010% N;

ber. für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 22·120% C, 0·790% H, 3·690% N.

### 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitrophenol (1-Oxy-2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitrobenzol).

2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitroanisol wird in der üblichen Weise in eisessigsaurer Lösung 2 Stunden mit 66%iger Bromwasserstoffsäure unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird dann in Wasser gegossen, der Niederschlag nach dem Absaugen in verdünnter Lauge gelöst und die alkalische Lösung filtriert. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird das ausgefallene Nitrophenol abgesaugt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Blättrige und tafelige Krystalle, welche bei 156 bis 158° schmelzen.



0.3690 g Substanz lieferten 0.2720 g CO<sub>2</sub> und 0.0201 g H<sub>2</sub>O.  
 3.658 mg " " 0.121 cm<sup>3</sup> N bei 16° und 728 mm.  
 Gef.: 20.100% C, 0.600% H, 3.740% N;  
 ber. für C<sub>6</sub>HO<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 19.680% C, 0.280% H, 3.830% N.

### 2, 6-Dijod-4-Bromphenol (1-Oxy-2, 6-Dijod-4-Brombenzol).

5 g *p*-Bromphenol (1 Mol) werden in einer 10%igen wässrigen Lösung von 2.6 g Ätznatron (2 Mole) gelöst und dann mit 150 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt. Ferner werden 15.4 g Jod (2 Mole) und 16 g Jodkalium in 20 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und hierauf mit 150 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt (beide Lösungen müssen stark verdünnt sein, da das Produkt sonst ölig ausfällt und dann nur schwer gereinigt werden kann). Die Jod-Jodkaliumlösung wird in kleinen Anteilen unter ständigem Umrühren der alkalischen *p*-Bromphenollösung zugegeben. Man läßt eine halbe Stunde stehen und gießt nachher unter Umrühren in schwefelige Säure. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Prismen, welche bei 129 bis 130° schmelzen.

3.772 mg Substanz lieferten 2.952 mg Br+J.  
 Gef.: 78.260% Br+J;  
 ber. für C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OBrJr<sub>2</sub>: 78.570% Br+J.

### 2, 6-Dijod-4-Bromanisol (1-Methoxy-2, 6-Dijod-4-Brombenzol).

Das rohe 2, 6-Dijod-4-Bromphenol wurde in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methyliert. Beim Umkrystallisieren des Anisols aus Alkohol erhält man weiße Prismen, welche bei 81° schmelzen. Die Analysen ergaben:

1. 0.3332 g Substanz lieferten bei der Jodbestimmung nach Baubigny und Chavanne<sup>1</sup> 0.3560 g AgJ.
2. 0.3287 g Substanz lieferten bei der Jodbestimmung nach Baubigny und Chavanne 0.3534 g AgJ.
3. 4.055 mg Substanz lieferten 3.063 mg Br+J.  
 Gef.: 1. 57.750% J, 2. 58.120% J, 3. 75.540% Br+J;  
 ber. für C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>OBrJ<sub>2</sub>: 57.850% J, 76.060% Br+J.

Über die Krystallform dieser Substanz wird am Schlusse dieser Arbeit berichtet.

### Darstellung des 2, 4-Dichlorphenols.

Von dem 2, 4-Dichlorphenol, welches wir für unsere weiteren Versuche benötigten, findet sich im Schrifttum nur die Angabe, daß es bei der Chlorierung des Phenols neben geringeren Mengen des isomeren 2, 6-Dichlorphenols gebildet wird. Fischer<sup>2</sup> hat die etwa

<sup>1</sup> H. Emde, Chemikerzeitung, 35, 450 ff. (1911).

<sup>2</sup> Annalen, Supplementband, 7, 181.



90 Jahre zurückliegenden ersten Versuche von Laurent<sup>1</sup> über die Chlorierung des Phenols wiederholt, indem er in geschmolzenes Phenol Chlorgas eingeleitet hat. Er hat die Entstehung von 2,4-Dichlorphenol neben geringen Mengen von 2,6-Dichlorphenol und die Entstehung von 2,4,6-Trichlorphenol feststellen können. Seifart<sup>2</sup> hat im gleichen Jahre, in dem Fischer's Publikation erschienen ist, das reine 2,6-Dichlorphenol synthetisch dargestellt und bei seinem Präparate denselben Siedepunkt gefunden, den Fischer angibt.

Wir haben zur Darstellung des 2,4-Dichlorphenols ein Verfahren ausgearbeitet, welches es ermöglicht, das krystallisierte 2,4-Dichlorphenol frei vom isomeren 2,6-Dichlorphenol zu erhalten. Wir haben nämlich festgestellt, daß die Bildung von 2,6-Dichlorphenol ausbleibt, wenn man die berechnete Menge des mit Kohlensäure verdünnten Chlorgases (2 Mole) auf eine gekühlte Lösung von Phenol in Eisessig einwirken läßt.

Im deutschen Reichspatent Nr. 76.597 ist die interessante Beobachtung enthalten, daß sich beim Einleiten von Chlorgas in auf 150 bis 180° erhitztes Phenol ausschließlich *o*-Chlorphenol bildet. Es ist daher wohl möglich, daß durch die bei der Chlorierung des Phenols auftretende spontane Erwärmung, die bei Fischer's Arbeitsweise unvermeidlich war, auch der Eintritt eines zweiten Chloratoms in die *o*-Stellung, also die Bildung von *o-o*-Dichlorphenol begünstigt wird. Unsere Versuche haben tatsächlich gelehrt, daß beim Arbeiten in der Kälte und Anwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel die Reaktion so gut wie ausschließlich reines krystallisiertes 2,4-Dichlorphenol liefert.

In eine gekühlte Lösung von 50 g Phenol in 200 cm<sup>3</sup> Eisessig, die sich in einer Saugflasche von einem halben Liter Inhalt befindet, werden 75 g Chlorgas eingeleitet. Zur Darstellung dieser Chlormenge verwendet man 67 g Kaliumpermanganat und 440 cm<sup>3</sup> Salzsäure von der Dichte 1.17. Man arbeitet so, wie es für die Chlorierung des *p*-Bromphenols im Vorangehenden dargelegt worden ist. Nach beendeter Chlorierung wird in viel Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Das ausgeschiedene schwere Öl wird im Scheidetrichter von der wässerigen Essigsäure getrennt und der Destillation unterworfen. Man leitet den Vorlauf, der mit Wasserdampf flüchtiges Dichlorphenol enthält, zur Beseitigung des intensiven Geruches in eine verdünnte Kalilauge enthaltende Vorlage. Steigt das Thermometer über 200°, so wechselt man die Vorlage und fängt die Fraktion bis 212° auf. Bei der Redestillation geht das 2,4-Dichlorphenol unter einem Drucke von 753 mm von 206 bis 208° (unkorr.) konstant über und erstarrt zu einer blendend weißen Krystallmasse.

### 2,4-Dichlor-6-Bromanisol (1-Oxy-2,4-Dichlor-6-Brombenzol).

Nach der Angabe von Garzino<sup>3</sup> wurde durch Versetzen einer essigsäuren Lösung von 2,4-Dichlorphenol mit 1 Mol Brom das 2,4-Dichlor-6-Bromphenol erhalten (F. P. 68°). Letzteres wird in üblicher

<sup>1</sup> Annalen, 23, 60.

<sup>2</sup> Annalen, Supplementband, 7, 203.

<sup>3</sup> Gazzetta chimica italiana, 17, 495.

Weise mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methyliert und dann zur Vervollständigung der Reaktion 1 Stunde unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Absaugen und Trocknen geht das Anisol bei einem Drucke von 749 *mm* zwischen 253 bis 258° (unkorr.) über und erstarrt in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse. Nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol erhält man prismatische Nadeln, welche bei 65° schmelzen.

20·670 *mg* Substanz lieferten 24·500 *mg* CO<sub>2</sub> und 3·680 *mg* H<sub>2</sub>O.

0·2575 *g* » » nach Zeisel 0·2303 *g* AgJ.

Gef. 32·32<sub>0</sub>% C, 1·99<sub>0</sub>% H, 12·09<sub>0</sub>% OCH<sub>3</sub>;

ber. für C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>OCl<sub>2</sub>Br: 32·83<sub>0</sub>% C, 1·97<sub>0</sub>% H, 12·12<sub>0</sub>% OCH<sub>3</sub>.

### 2, 4-Dichlor-6-Brom-3, 5-Dinitroanisol (1-Methoxy-2, 4-Dichlor-6-Brom-3, 5-Dinitrobenzol).

10 *g* trockenes 2, 4-Dichlor-6-Bromanisol werden in kleinen Anteilen unter Umschütteln in 100 *cm*<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure gelöst und dann unter Kühlung allmählich 100 *cm*<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Man läßt 5 Minuten stehen und gießt dann unter Umrühren auf Eis. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, welche bei 119 bis 120° schmelzen.

20·440 *mg* Substanz lieferten 18·020 *mg* CO<sub>2</sub> und 1·510 *mg* H<sub>2</sub>O.

7·405 » » » 0·578 *cm*<sup>3</sup> N bei 720 *mm* und 19°.

Gef.: 24·04<sub>0</sub>% C, 0·82<sub>0</sub>% H, 8·64<sub>0</sub>% N;

ber. für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br: 24·29<sub>0</sub>% C, 0·87<sub>0</sub>% H, 8·10<sub>0</sub>% N.

### 2, 4-Dichlor-6-Brom-3, 5-Dinitrophenol (1-Oxy-2, 4-Dichlor-6-Brom-3, 5-Dinitrobenzol) (V).

2, 4-Dichlor-6-Brom-3, 5-Dinitroanisol wird in essigsaurer Lösung mit 66<sub>0</sub>/iger Bromwasserstoffsäure unter Rückflußkühlung solange erhitzt, bis eine kleine in Wasser eingegossene Probe sich auf Zusatz von verdünnter Lauge vollständig löst. Dann wird der ganze Kolbeninhalt in Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und in verdünnter Lauge gelöst. Aus der filtrierten alkalischen Lösung wird durch Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure das Dinitrophenol ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol liefert es weiße prismatische Krystalle, welche bei 170 bis 171° schmelzen. Die Analysen ergaben:

1. 20·130 *mg* Substanz lieferten 15·870 *mg* CO<sub>2</sub> und 9·900 *mg* H<sub>2</sub>O.

2. 4·252 » » » 3·360 » CO<sub>2</sub> » 0·420 » H<sub>2</sub>O.

3. 6·300 » » » 0·49 » N bei 720 *mm* und 19°.

4. 3·290 » » » 1·505 » Cl+Br.

Gef.: 1. 21·50<sub>0</sub>% C, 0·55<sub>0</sub>% H; 2. 21·55<sub>0</sub>% C, 0·11<sub>0</sub>% H; 3. 8·61<sub>0</sub>% N;

4. 45·74<sub>0</sub>% Cl+Br;

ber. für C<sub>6</sub>HO<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br: 21·70<sub>0</sub>% C, 0·30<sub>0</sub>% H, 8·44<sub>0</sub>% N, 45·45<sub>0</sub>% Cl+Br.



### Darstellung des 2,4-Dichlor-6-Bromphenolbrom (VII) (Ketobromierung des 2,4-Dichlorphenols).

Diese Reaktion wird in derselben Weise vorgenommen, wie es im Vorangehenden bei der Ketobromierung des 2,6-Dichlor-4-Bromphenols beschrieben wurde.

40 g 2,4-Dichlorphenol werden in 60 cm<sup>3</sup> 20%iger Lauge gelöst und in 6 Liter mit 60 cm<sup>3</sup> 40%iger Bromwasserstoffsäure versetzten Wassers eingegossen. Hierauf wird durchgeschüttelt, sofort eine Lösung von 60 cm<sup>3</sup> Brom und 160 g Bromkalium in 400 cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben und wiederum gut geschüttelt. Nach 24 Stunden ist die Reaktion bereits beendet.

Geht man vom 2,4-Dichlor-6-Bromphenol aus, so dauert die Ketobromierung 5 bis 6 Tage.

Das Ketobromid wird nach dem Absaugen auf Tontellern an der Luft getrocknet.

### 1-Oxy-2,4-Dichlor-3,6-Dibrombenzol (XIII) oder 1-Oxy-2,4-Dichlor-5,6-Dibrombenzol (XIV).

Das am Tonteller getrocknete rohe 2,4-Dichlor-6-Bromphenolbrom (VII) wird mit konzentrierter Schwefelsäure umgelagert, wie schon bei der Darstellung des 2,6-Dichlor-3,4-Dibromphenols (IX) näher beschrieben wurde. Nach dem Reinigen durch Auflösen in Lauge und Fällen des alkalischen Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure wird das Phenol mehrere Male aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Es bildet weiße, dünne, wollige Nadeln, welche bei 88 bis 89° schmelzen.

3·086 mg Substanz lieferten 2·480 mg CO<sub>2</sub> und 0·28 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: 21·920% C, 0·100% H;

Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 22·450% C, 0·630% H.

### 2-Chlor-3,6-Dibromchinon oder 2-Chlor-5,6-Dibromchinon.

16 g des aus Eisessig umkrystallisierten und getrockneten 2,4-Dichlor-3,6-Dibromphenols oder 2,4-Dichlor-5,6-Dibromphenols wurden allmählich in 80 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure gelöst und dann unter Umrühren in Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe blättrige Krystalle, welche bei 159° schmelzen.

3·694 mg Substanz lieferten 2·370 mg Cl+Br.

Gef.: 64·160% Cl+Br;

ber. für C<sub>6</sub>HO<sub>2</sub>ClBr<sub>2</sub>: 65·040% Cl+Br.



**1-Methoxy-2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrombenzol  
oder 1-Methoxy-2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrombenzol.**

Das durch Auflösen in Lauge und Fällen des alkalischen Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure gereinigte Dichlordibromphenol (XIII) oder (XIV) wird in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung behandelt. Das über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Anisol geht bei einem Drucke von 755 mm zwischen 305 bis 312° (unkorr.) über und erstarrt in der Vorlage zu einer weißen krystallinischen Masse. Aus Alkohol lieferte es weiße, dünne Nadeln, welche bei 78·5 bis 79·5° schmelzen.

0·2200 g Substanz lieferten 0·1999 g CO<sub>2</sub> und 0·0258 g H<sub>2</sub>O.

0·3206 » » nach Zeisel 0·2279 g AgJ.

Gef.: 24·780% C, 1·310% H, 9·390% OCH<sub>3</sub>;

ber. für C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>OCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 25·090% C, 1·200% H, 9·260% OCH<sub>3</sub>.

**1-Methoxy-2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrom-5-Nitrobenzol  
oder 1-Methoxy-2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrom-3-Nitrobenzol.**

10 g trockenes Dichlordibromanisol werden in kleinen Anteilen in 100 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure gelöst und dann unter Umrühren auf Eisstücke gegossen. Auch hier bildet sich wie bei der Darstellung des isomeren 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitroanisols nebenbei ein gelber alkalilöslicher Körper. Es wird zur Reinigung genau so verfahren, wie beim 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitroanisole. Aus Alkohol erhält man weiße Krystalle, welche bei 99 bis 100° schmelzen. Die Analysen ergaben:

1. 3·220 mg Substanz lieferten 2·590 mg CO<sub>2</sub> und 0·270 mg H<sub>2</sub>O.

2. 5·055 » » » 0·162 cm<sup>3</sup> N bei 20° und 723 mm.

Gef.: 1. 21·940% C, 0·930% H; 2. 3·550% N;

ber. für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 22·120% C, 0·790% H, 3·690% N.

**1-Oxy-2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrom-5-Nitrobenzol  
oder 1-Oxy-2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrom-3-Nitrobenzol.**

5 g des Dichlordibromnitroanisols werden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 30 cm<sup>3</sup> 66% iger Bromwasserstoffsäure, welche in kleinen Anteilen zugegeben werden, 2 Stunden im Einschlißkolben unter Rückflußkühlung erhitzt. Dann wird in Wasser gegossen und der Niederschlag abgesaugt. Das so erhaltene Rohprodukt wird in Lauge gelöst, die alkalische Lösung filtriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das Nitrophenol wird aus verdünnter Essigsäure in körnigen Krystallen erhalten, welche bei 134 bis 135° schmelzen.

3·915 mg Substanz lieferten 2·855 mg CO<sub>2</sub> und 0·0160 mg H<sub>2</sub>O.

4·225 » » » 0·134 cm<sup>3</sup> N bei 16° und 728 mm.

Gef.: 19·890% C, 0·450% H, 3·580% N;

ber. für C<sub>6</sub>HO<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 19·680% C, 0·280% H, 3·830% N.

**2, 4-Dichlor-6-Jodphenol (1-Oxy-2, 4-Dichlor-6-Jodbenzol).**

10 g 2, 4-Dichlorphenol (1 Mol) werden in einer Lösung von 3 g Ätznatron (1 Mol) in zirka 270  $\text{cm}^3$  Wasser gelöst und eine Lösung von 17 g Jod (1 Mol) und 17 g Jodkalium in zirka 250  $\text{cm}^3$  Wasser unter ständigem Umschütteln allmählich zugegeben. Nach einer halben Stunde wird unter Umrühren in überschüssige, wässrige, schwefelige Säure eingegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße nadelige Krystalle vom Schmelzpunkt  $63^\circ$ .

0.2482 g Substanz lieferten bei der Jodbestimmung nach Baubigny-Chavanne 0.2033 g AgJ.

Gef.: 44.290% J;

ber. für  $\text{C}_6\text{H}_3\text{OCl}_2\text{J}$ : 43.940% J.

**2, 4-Dichlor-6-Jodanisol (1-Methoxy-2, 4-Dichlor-6-Jodbenzol).**

2, 4-Dichlor-6-Jodphenol werden in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat und Kali in den Methyläther übergeführt. Zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfates wird 1 Stunde auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Absaugen wird das Rohprodukt über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und dann der Destillation unterworfen. Bei einem Drucke von 756 mm geht der Methyläther zwischen  $278$  bis  $285^\circ$  (unkorr.) über. Das Destillat erstarrt in der Vorlage zu einer schwach rosa gefärbten krystallinischen Masse. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weiße Prismen, welche bei  $35^\circ$  schmelzen.

3.982 mg Substanz lieferten 2.648 mg Cl+J.

Gef.: 65.750% Cl+J;

ber. für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}_2\text{J}$ : 65.320% Cl+J.

**2, 4-Dibrom-6-Jodphenol (1-Oxy-2, 4-Dibrom-6-Jodbenzol).**

5 g 2, 4-Dibromphenol<sup>1</sup> (1 Mol) werden in einer Lösung von 1 g Ätznatron (1 Mol) in 100  $\text{cm}^3$  Wasser gelöst und eine Lösung von 7 g Jod (1 Mol) und 7 g Jodkalium in 100  $\text{cm}^3$  Wasser unter ständigem Umrühren allmählich zugegeben. Nach einer halben Stunde wird in überschüssige, wässrige, schwefelige Säure eingegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nadelige Krystalle, welche bei  $106^\circ$  schmelzen.

3.770 mg lieferten 2.876 mg Br+J.

Gef.: 76.290% Br+J;

ber. für  $\text{C}_6\text{H}_3\text{OBr}_2\text{J}$ : 75.910% Br+J.

**2, 4-Dibrom-6-Jodanisol (1-Methoxy-2, 4-Dibrom-6-Jodbenzol).**

Das rohe 2, 4-Dibrom-6-Jodphenol wird in der üblichen Weise mit Kali und Dimethylsulfat methyliert und der Methyl-

<sup>1</sup> Dargestellt nach Pope und Wood, Journal of the chemical Society, 101, 1823.



äther aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Krystalle, welche bei  $76^{\circ}$  schmelzen.

3.656 mg Substanz lieferten 2.630 mg Br+J.

Gef.: 73.300% Br+J;

ber. für  $C_7H_5OBr_2J$ : 73.190% Br+J.

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform des 2,6-Dijod-4-Bromanisols und des 2,4-Dibrom-6-Jodanisols folgendes mit:

Beide Substanzen sind einander sehr ähnlich und wahrscheinlich miteinander isomorph, von der entsprechenden Tribromverbindung aber durch die Symmetrieklasse verschieden (die J-Verbindungen sind monoklin domatisch, die Tribromverbindung prismatisch). Es sind nach der Orthodomenzone gestreckte, farblose Nadeln, in der

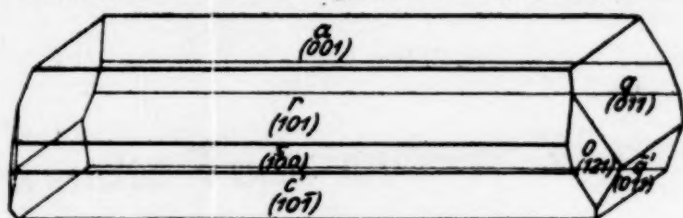


Fig. 1.

Längsrichtung liegt wahrscheinlich die spitze Bisectrix, auf der breitesten Fläche  $a$  (101) scheint eine sehr stumpfe Bisectrix oder die optische Normale zu stehen, Doppelbrechung ziemlich hoch. Die Enden werden gewöhnlich von einer Fläche (011) und einer (121) gebildet, seltener sind diese Formen mit beiden Flächen entwickelt. Ein Krystall von Dijodmonobromanisol, der an beiden Enden entwickelt war, zeigte nur 011 und  $0\bar{1}1$  ohne Gegenflächen.

Das Axenverhältnis der Dibrommonojodverbindung ist  $a:b:c$   $2.0803:1:3.1829$ ,  $\mu$   $87^{\circ} 22' = 180 - \beta$ ; das der Dijodmonobromverbindung  $2.0362:1:3.0916$ ,  $\mu$   $87^{\circ} 20' = 180 - \beta$ . Dijodparabromanisol:

$D = 2.834$  Mol.-Gew. 438.74, Mol.-Vol. 154.81.

Topische Parameter  $\chi:\psi:\omega = 5.9235:2.9091:8.9938$ .

Entwickelt sind bei der ersteren Verbindung  $a$  (101),  $r$  (101),  $c$  ( $10\bar{1}$ ),  $s$  (100),  $g$  ( $1\bar{0}2$ ),  $f$  (102),  $q$  (011) und  $o$  (121),  $m$  (110) und  $b$  (010), bei der zweiten wurden  $f$ ,  $g$  und  $m$  nicht beobachtet,  $c$  und  $b$  scheinen bei beiden Spaltflächen zu sein,  $b$  aber weniger gut als bei Trijodanisol. Eine genauere Untersuchung über die Isomorphie dieser Verbindungen sowie eine ausführlichere Angabe der Winkel soll in einer späteren Arbeit erfolgen.

Fig. 1 gibt eine schematische Abbildung der Krystalle des Dijodbromanisols, die zugleich auch für die Dibromjodverbindung gelten kann.

Ergänzung zu Dijodparabromanisol:

$D$  2.834, Mol.-Gewicht 438.74, Mol.-Vol. 154.81, Top.-Parameter  $5.9235:2.9091:8.9938$ .

Ergänzung zu Dijodparachloranisol [Mon. 46, 114 (1925)]:

$D$  2.5265, Mol.-Gewicht 394.23, Mol.-Vol. 156.04, Top.-Parameter  $6.5556:6.7303:5.5387$ .